UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

"Estudo dos Campos Elétricos em Super-Redes δ-Si:GaAs através das Técnicas de Espectroscopia Raman e Fotorefletância".

USP / IFQSC / SBI
8-2-000677

DIONE FAGUNDES DE SOUSA

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada".

Orientador: Prof.Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

SÃO CARLOS SÃO PAULO
1996

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

Sousa, Dione Fagundes

Estudo de Campos Elétricos em Super-redes δ-Si:GaAs através das técnicas de Espectroscopia Raman e Fotorefletância/ Dione Fagundes de sousa-São Carlos, 1996.

87p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de são Carlos, 1996.

orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio de O. Nunes

1. Semicondutores. 2. Raman. 3. Fotorefletância. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 272-6222
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **DIONE FAGUNDES DE SOUSA** APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 26 DE SETEMBRO DE 1996.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes/IFSC-USP

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães/IFSC-USP

Prof. Dr. Maria José Santos Pompeu Brasil/UNICAMP

Dedico aos meus pais, Jenildo e Eudir, pelo incentivo e apoio que sempre me dispensaram.

Agradecimentos

Ao Prof. Luiz Antonio, pela valiosa orientação durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Lidério Ioriatti pelas discussões e esclarecimentos.

Ao Prof. Paulo de Tarso S. Alencar pelo apoio tão importante durante o período de graduação.

Ao *Josimar* e a todos os técnicos e demais funcionários que direta ou indiretamente, contribuiram para a conclusão desta dissertação.

A Cristina e Maria José, pela companhia e apoio em todas as horas.

A todos os meus amigos: Evaldo, Reginaldo, Sandra, Silvia, Roberto, Ruberley, Peter, Walter, Chico, etc...

ÍNDICE

Lista de tabelas i

Lista de Figuras ii

Resumo v

Abstract vi

Introdução 01

1- Conceitos Gerais em Semicondutores

1.1- Introdução 03

1.2- A Ligação Covalente 03

1.3- Propriedades Eletrônicas 07

1.3.1- Estrutura de Bandas e Massa Efetiva 07

1.3.2- Dopagem em Semicondutores 10

1.4- A Camada de Depleção de Cargas 12

1.4.1- Na Superfície 12

1.4.2- Numa Junção PN 16

1.5- Processos Ópticos 18

1.5.1- A Função Dielétrica 18

1.5.2- Tratamento Quântico 20

1.5.2.1- Transições Intrabanda 20

1.5.2.2- Transições Interbanda 21

2- Super-Redes Delta Dopadas

2.1- Introdução 23

2.2- Dopagem Tipo Delta e Super-Redes δ-dopadas 23

2.3- Amostras 27

2.4- Fotoluminescência 28

2.4.2- Procedimento Experimental 29

2.5- Resultados 30

3- Espectroscopia Raman

3.1- Introdução 32

3.2- Considerações Teóricas 34

3.2.1- Espalhamento por Fônon 37

3.2.2- Espalhamento Acoplado Plasmon-Fônon 39

3.3- Determinação da Camada de Depleção via Espectroscopia Raman 42

3.4- Resultados 44

4- Fotorefletância

4.1- Introdução 48

4.2- Considerações Teóricas 50

4.3- Método Experimental 55

4.4- Resultados 57

4.4.1- Campos Elétricos 57

4.4.2- Efeito Fotovoltaico 64

4.4.3- Fotorefletância a baixa temperatura 70

5- Conclusões 74

Apêndice A 76

Apêndice B 77

Apêndice C 83

Referências 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características das Amostras 27

Tabela 3.1 - Energia de Plasma 40

Tabela 3.2 - Camada de depleção 47

Tabela 3.3 - Campo Elétrico da Superfície (Raman) 47

Tabela 4.1 - Campo elétrico da superfície (FR) 63

Tabela 4.2 - Campo da interface heteroestrutura/"buffer" 63

Tabela 4.3 - Tempo de resposta 64

Tabela 4.4 - Variação do campo 68

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro Raman da super-rede δ-Si:GaAs 02

Figura 1.1 - Ligação covalente do H_2 04

Figura 1.2a e b - Ligação covalente do Si 05

Figura 1.3a - Estrutura cristalina do Si 05

Figura 1.3b - Estrutura cristalina do GaAs 05

Figura 1.4 - Condutividade para isolantes, semicondutores e condutores 06

Figura 1.5 - Estrutura de bandas do Si e GaAs 08

Figura 1.6 - Diagrama simplificado de bandas 09

Figura 1.7 - Esquema de dopagem com impureza tipo n e tipo p 11

Figura 1.8a - Superfície com ligações pendentes ("dangling bonds") 13

Figura 1.8b - Estágios de oxidação do GaAs 13

Figura 1.9 - Estágios da formação da camada de depleção 16

Figura 1.10 - Esquema de uma junção pn 17

Figura 1.11 - Transições entre níveis de impureza e banda num semicondutor dopado 22

Figura 2.1 - Dopagem planar de Si em GaAs 24

Figura 2.2 - Potencial de um poço delta de Si em GaAs 26

Figura 2.3 - Representação das amostras 27

Figura 2.4 - Transições entre minibandas de valência e condução 29

Figura 2.5 - Espectros de luminescência 31

Figura 2.6 - Diagrama da estrutura de bandas para uma super-rede com dopagem delta de Si em GaAs com período de 500Å 31

Figura 3.1 - Camada de depleção numa amostra delta-dopada 33

Figura 3.2 - Diagrama do processo de espalhamento Raman 36

Figura 3.3 - Relação de dispersão dos Fônons do GaAs 38

Figura 3.4 - Espectro Raman vibracional do GaAs 39

Figura 3.5 - Representação do plasma eletrônico 40

Figura 3.6 - Espectro Raman de GaAs uniformemente dopado 42

Figura 3.7 - Espectro Raman da super-rede com período de 100Å 46

Figura 3.8 - Espectro Raman da super-rede com período de 200Å 46

Figura 3.9 - Espectro Raman da super-rede com período de 500Å 47

Figura 4.1 - Efeito fotovoltáico na interface ar/semicondutor 49

Figura 4.2 - Bandas de valência e condução com e sem campo elétrico 54

Figura 4.3 - Diagrama de bandas de um semicondutor com gap direto 54

Figura 4.4 - Coeficiente de absorção e absorção modulada para um semicondutor com gap direto 54

Figura 4.5 - Montagem experimental da fotorefletância 56

Figura 4.6 - Espectros de fotorefletância 60

Figura 4.7 - Fotorefletância sensível à fase para amostra #2 60

Figura 4.8 - Fotorefletância sensível à fase para amostra #1 61

Figura 4.9 - Campos elétricos da superfície e da interface heteroestrutura/"buffer" 61

Figura 4.10 - Fotorefletância modulada com laser em 632.8 nm e 363.8 nm na amostra #1 62

Figura 4.11 - Fotorefletância modulada com laser em 632.8 nm e 363.8 nm na amostra #2 62

Figura 4.12 - Esquema de uma junção pn na interface heteroestrutura/"buffer" 63

Figura 4.13 - Fotorefletância da amostra #1 para diferentes intensidades do feixe de prova e respectivos campos elétricos 67

Figura 4.14 - Fotorefletância da amostra #2 para intensidades máxima e mínima do feixe de prova e respectivos campos elétricos 67

Figura 4.15 - Fotorefletância da amostra #3 para intensidades máxima e mínima do feixe de prova e respectivos campos elétricos 68

Figura 4.16 - Altura da barreira em função da intensidade do feixe de prova para a amostra #1 69

Figura 4.17 - Altura da barreira em função da intensidade do feixe de prova para a amostra #2 69

Figura 4.18 - Altura da barreira em função da intensidade do feixe de prova para a amostra #3 70

Figura 4.19 - Fotorefletância da amostra #3 para intensidades máxima e mínima do feixe de prova e respectivos campos elétricos na temperatura de 150K 72

Figura 4.20 - Altura da barreira em função da intensidade do feixe de prova para a amostra #3 na temperatura de 150K 72

Figura B.1 - Esquema da placa de aquisição para fotorefletância 82

Figura C.1 - Montagem experimental de fotorefletância para filtragem do sinal de luminescência 83

Figura C.2 - Etapas de filtragem do sinal de fotorefletância 84

RESUMO

Neste trabalho fazemos um estudo dos campos elétricos existentes em super-redes δ-Si:GaAs. As técnicas de Espectroscopia Raman e Fotorefletância foram utilizadas para fins de comparação do campo elétrico medido indiretamente (Raman) e diretamente (Fotorefletância).

Com o objetivo de eliminar os campos elétricos através do efeito fotovoltaico, foram feitas medidas de fotorefletância para altas intensidades do feixe de prova, porém apenas reduções de até 30% no valor destes campos foram obtidas. Os tempos de resposta dos portadores responsáveis pela modulação dos campos elétricos foram inferidos através de medidas de Fotorefletância sensível à fase e estão em bom acordo com os tempos medidos através de uma técnica de Fotorefletância desenvolvida em nosso laboratório.

ABSTRACT

In the present work we report a study of surface and interface electric fields in δ-Si:GaAs superlattices. Techniques such as photoreflectance (PR) and Raman spectroscopy were used to determine surface electric fields in a direct and indirect way, respectively. The results agree with those expected by Fermi level pinning at the surface.

In order to eliminate electric fields via photovoltaic effect, photoreflectance spectra were obtained at high probe intensities, but reductions of just 30% were achieved. In time domain, we show that carriers response time responsible for modulation of electric field can be obtained by means of phase sensitive PR, and are in good agreement with those measured in a time resolved PR technique, developed in our laboratory.

INTRODUÇÃO

A motivação do presente trabalho surgiu devido à observação do pico referente à frequência do fônon LO do GaAs, na medida Raman de uma super-rede delta dopada de Si em GaAs à temperatura ambiente[1]. Este efeito foi atribuído à presença de uma camada de depleção de cargas próxima à superfície da amostra, formada devido aos estados aceitadores presentes na superfície, os quais capturam os elétrons próximos (primeiro poço delta). Nesta região, a super-rede comporta-se como um GaAs intrínseco e no espectro Raman aparecem duas contribuições: uma da camada de depleção, com deslocamento Raman de 292 cm^{-1} e outra da super-rede com deslocamento Raman de 298 cm^{-1} (vide figura 1). Devido à transferência de elétrons para a superfície há a formação de um campo elétrico na região depletada de cargas. O objetivo do trabalho consiste em encontrar o valor deste campo e o número de poços delta completamente depletados.

A determinação do campo elétrico na superfície foi realizada de duas maneiras: indiretamente, utilizando espectroscopia Raman e diretamente, através da medida de Fotorefletância. As duas técnicas foram utilizadas com o objetivo de comparar os dois resultados.

A disposição dos capítulos é a seguinte: no capítulo 1 temos um resumo de algumas características dos materiais semicondutores, onde veremos como se forma a camada de depleção e qual o efeito que o campo elétrico embutido nesta camada causa na absorção óptica do material; no capítulo 2 encontram-se alguns comentários sobre a dopagem tipo delta, os detalhes das amostras utilizadas e seus espectros de Fotoluminescência; o capítulo 3 contém a determinação da profundidade da camada de depleção utilizando espectroscopia Raman e o cálculo do campo elétrico da superfície; finalmente, no capítulo 4, temos a medida direta do campo elétrico utilizando a técnica de Fotorefletância.

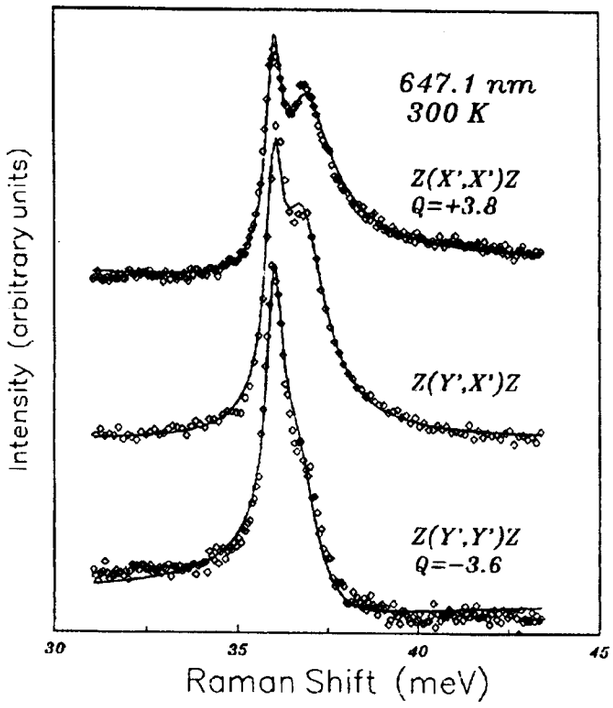


Figura 1.Espectro Raman de uma super-rede δ-Si:GaAs com 10 períodos de 500 Å e dopagem planar de $1x10^{12}$ cm^{-2}. A fonte de excitação utilizada foi a linha de 647.1 nm de um laser de corante DCM.

CAPÍTULO 1 - Conceitos Gerais em Semicondutores

1.1 Introdução

Neste capítulo, serão discutidos alguns conceitos básicos sobre a física de materiais semicondutores tais como: tipo de ligação existente entre os átomos; estrutura de bandas; dopagem etc, os quais facilitarão a compreensão dos resultados obtidos no decorrer do trabalho.

1.2 A Ligação Covalente

Os átomos constituintes de um material sólido, mantêm uma distância fixa, finita um do outro. Se o conjunto de átomos possui uma periodicidade ou ordem de longo alcance, o sólido resultante, é então, um material cristalino.

Os átomos são mantidos unidos por forças de ligação. A distância interatômica, ou constante de rede a_o, é a distância para a qual as forças atrativas e repulsivas entre os átomos encontram o equilíbrio. A energia E_b, entre os átomos separados pela constante de rede é chamada, energia de ligação, e é a mínima energia necessária para quebrar as ligações entre os átomos do sólido.

Os átomos procuram ligar-se a outros para se estabilizarem, de tal forma que a configuração de suas camadas mais externas seja igual a dos gases nobres. Os semicondutores preferem estabilizar-se através de ligações covalentes, neste tipo de ligação, os elétrons mais externos são compartilhados com os átomos vizinhos, a molécula de hidrogênio é o exemplo mais simples de ligação covalente. O átomo de hidrogênio (Z=1) possui configuração eletrônica $1s^1$, este átomo, tem a tendência de compartilhar o seu elétron com outro átomo de hidrogênio, ficando ambos estabilizados com dois elétrons. Esta situação está representada na figura 1.1.

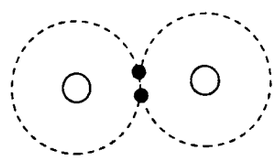


Figura 1.1. Representação da ligação covalente na molécula de H_2

Os semicondutores elementares Si (Z=14) e Ge (Z=32) possuem as seguintes configurações de valência: Si: $3s^2 3p^2$; Ge: $4s^2 4p^2$, consequentemente, cada átomo de Si ou Ge pode compartilhar até quatro elétrons para estabilizar-se com oito elétrons na camada de valência. Estes semicondutores cristalizam-se na estrutura do diamante. Em tal estrutura, cada átomo possui quatro vizinhos mais próximos, os quais fornecem os quatro elétrons necessários. A figura 1.2 mostra esta situação. As setas na figura 1.2b indicam que os elétrons compartilhados possuem spins diferentes, de modo a obedecerem o princípio de exclusão de Pauli.

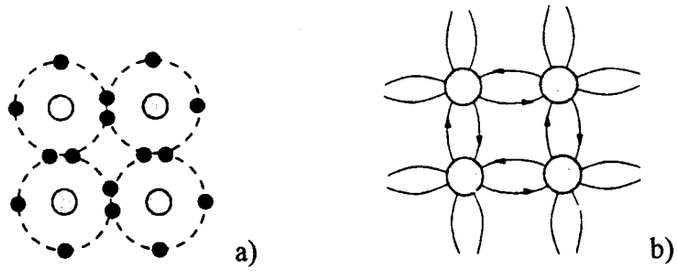
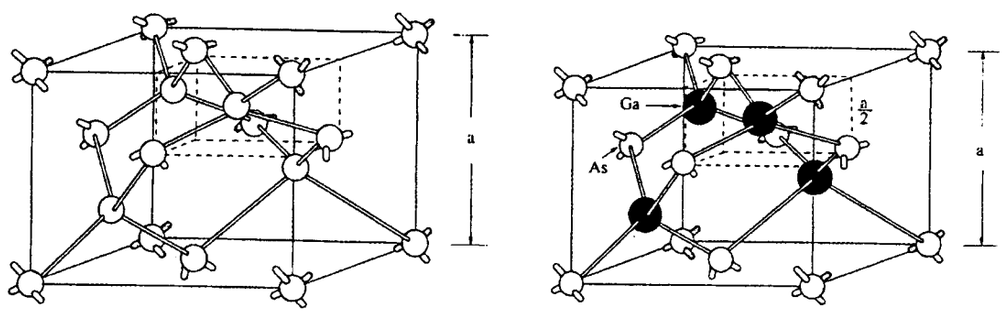


Figura 1.2. Representação da ligação covalente no Silício ou Germânio. a) Cada átomo compartilha seus elétrons de valência com quatro vizinhos mais próximos. As setas em b) indicam que os elétrons compartilhados possuem spins diferentes.

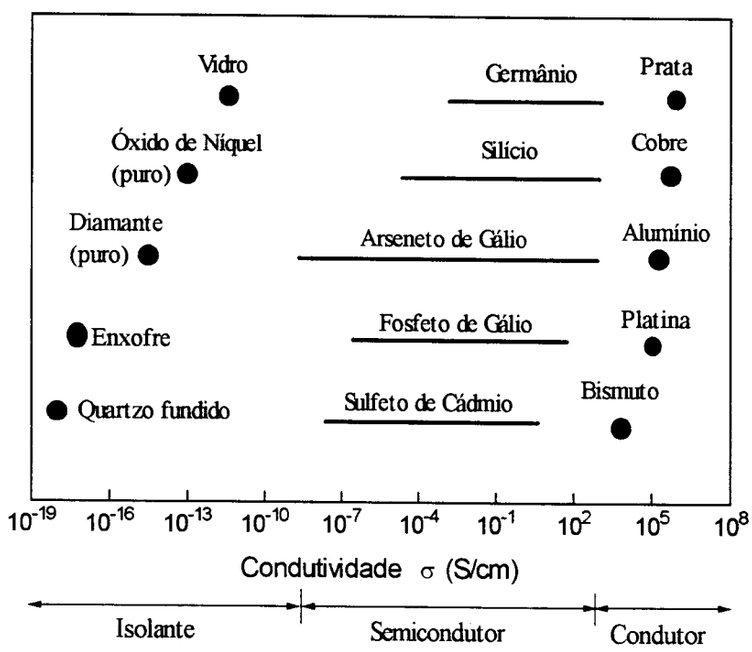
Em semicondutores compostos, como o GaAs, as camadas mais externas do Ga (Z=31) e do As (Z=33), possuem a configuração:Ga: $4s^2 4p^1$; As: $4s^2 4p^3$. Como o Si e o Ge, o GaAs cristaliza-se numa estrutura tipo diamante, chamada zincblend. Nesta estrutura, cada átomo de Ga (As) possui quatro vizinhos mais próximos de As (Ga), e a ligação é de natureza covalente. Devido os átomos de Ga e As pertencerem a grupos diferentes na tabela periódica, existe uma pequena transferência de carga, tornando esta ligação parcialmente iônica ou heteropolar. A figura 1.3 mostra a estrutura cristallina para o Ge ou Si (figura 1.3a) e para o GaAs (figura 1.3b).



a) b)

Figura 1.3. a) Estrutura Cristalina tipo diamante, na qual cristalizam-se o Si e o Ge. b) Estrutura tipo zincblend, na qual se cristalizam os semicondutores compostos como o GaAs.

O fato de estes materiais possuirem a camada mais externa completa, poderia nos fazer pensar que os mesmos seriam isolantes. Isto de fato ocorre para semicondutores intrínsecos a baixa temperatura, porém conforme a temperatura aumenta, algumas das ligações covalentes são quebradas deixando portadores livres, aptos à condução elétrica[1]. Este fato proporciona aos materiais semicondutores uma condutividade[2] σ na faixa de 10^2 a 10^{-9} S/cm para semicondutores não dopados à temperatura ambiente. Esta faixa de condutividade é intermediária entre os bons condutores $\sigma \approx 10^6$ S/cm e os isolantes $\sigma \approx 10^{-14}$ a 10^{-22} S/cm. O intervalo de condutividade intermediário é a principal característica dos materiais semicondutores. A figura 1.4 representa a faixa típica de condutividade de alguns materiais isolantes, condutores e semicondutores[2].



[1] A concentração intrínseca de portadores para o GaAs à temperatura ambiente é da ordem de 10^6 átomos /cm^3

[2] Siemens=1/Ohm.

Figura 1.4 Faixa típica de condutividade para os isolantes, semicondutores e condutores.

1.3 Propriedades eletrônicas

1.3.1 Estrutura de bandas e massa efetiva

Os oito elétrons mais externos do semicondutor se hibridizam para formar ligações tetraédricas. Por exemplo, em um GaAs estas ligações são entre um átomo de Ga (As) e seus quatro vizinhos mais próximos de As (Ga). Os orbitais de cada átomo (tipo s ou tipo p) se hibridizam com um orbital do átomo vizinho produzindo dois níveis: um ligante e um antiligante. Como existem muitas células unitárias no cristal, os níveis ligantes e antiligantes dos átomos se misturam formando a estrutura de bandas do material. Os níveis ligantes dão origem à banda de valência e os antiligantes dão origem à banda de condução. Os elétrons nos cristais são então agrupados em bandas de energia, as quais são separadas por regiões de energia para as quais não existem estados eletrônicos. Estas regiões são chamadas lacunas ou "gaps" de energia. A figura 1.5a mostra a estrutura de bandas do Si nas direções (111) e (100) no espaço k. Num semicondutor a 0 K, a banda de condução está completamente vazia e a banda de valência completamente cheia. O "gap" de energia é então definido como a diferença entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. No caso da figura 1.5a vemos que o Si possui "gap" indireto, ou seja, os pontos de máximo e mínimo das bandas de valência e condução respectivamente, não estão num mesmo ponto no espaço k. Um exemplo de um semicondutor de "gap" direto é o GaAs, cuja estrutura de bandas está representada na

figura 1.5b. O intervalo característico de valores do "gap" de energia dos semicondutores é de 1 a 3 eV, com exceção do diamante[3] com "gap" de 5.5 eV.

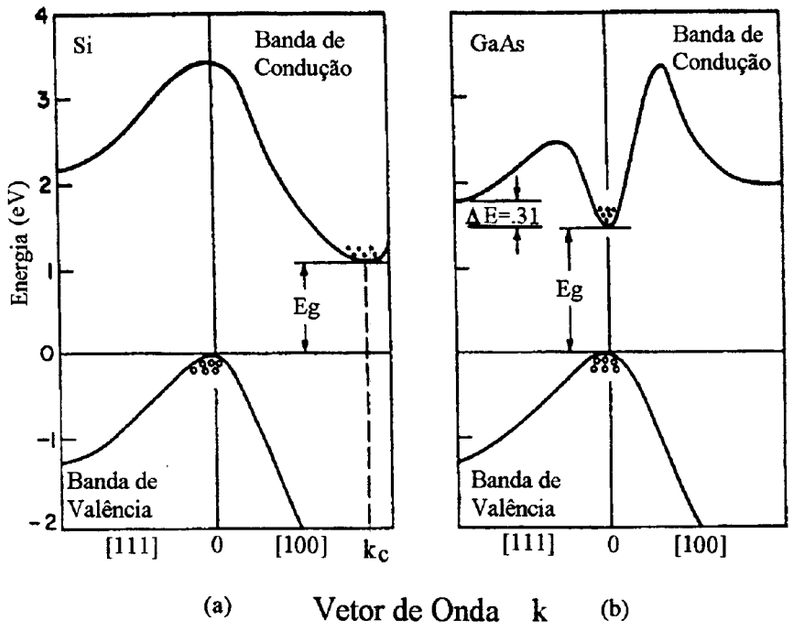


Figura 1.5. a) Estrutura de bandas de energia para o Si. b) Para o GaAs.

Se x, y e z são os eixos principais de um cristal de simetria cúbica, podemos expandir a energia $E=E(k_x, k_y, k_z)=\hbar^2 k^2 / 2m$ em série de Taylor, em torno do ponto de mínimo (k=0) para pequenos valores de k, negligenciando os termos de ordem maior que um, temos:

$$E = \frac{-\hbar^2}{2}\left(\frac{k_x^2}{m_x} + \frac{k_y^2}{m_y} + \frac{k_z^2}{m_z}\right) \tag{1.5}$$

Este resultado, leva a bandas parabólicas próximo ao centro da zona de Brillouin. Porém para muitos propósitos não é importante considerar a forma das bandas de

[3] A condutividade do diamante puro o coloca na classe dos isolantes (figura 1.4), porém o mesmo é considerado um semicondutor de "gap" largo por possuir a propriedade fundamental dos semicondutores, que é o controle da condutividade através da adição de impurezas à sua estrutura.

energia em função de k. Podemos então representá-las através de um diagrama mais simples, como o da figura 1.6. O nível de Fermi[4] num semicondutor puro está localizado no meio do "gap" de energia.

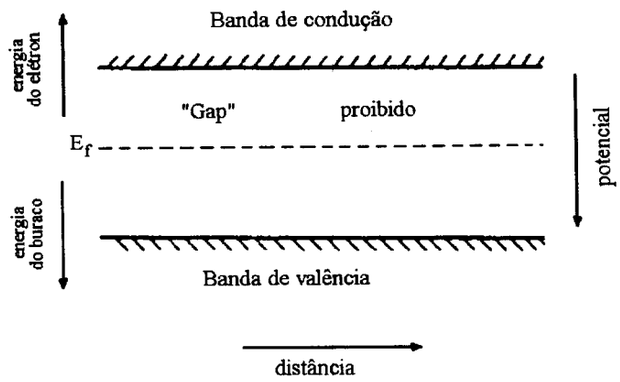


Figura 1.6. Diagrama simplificado de bandas de energia de um semicondutor puro.

À temperatura ambiente, os elétrons termicamente excitados para a banda de condução ocupam o ponto de mínimo desta banda, e os buracos deixados na banda de valência ficam em sua posição de mínima energia, ou seja, o ponto de máximo da banda de valência (figura 1.5). Um campo elétrico $\vec{F}$ aplicado, acelera estes elétrons e buracos em direções contrárias. A velocidade $\vec{v}$ do elétron num dado estado k é dada pela velocidade de grupo dω/dk do pacote de onda que o descreve. A frequência angular ω da onda de de Broglie está relacionada com a energia da partícula por :

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \Rightarrow \vec{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk} \tag{1.1}$$

A potência fornecida pelo campo elétrico $\vec{F}$ ao elétron é:

[4] Na verdade, como não existem estados eletrônicos dentro do "gap" em semicondutores cristalinos, deveríamos dizer "potencial químico", porém, a expressão nível de Fermi é muito comum na literatura e usaremos esta durante todo o trabalho.

$$P = \frac{dE}{dt} = -e\vec{F}.\vec{v} \tag{1.2}$$

mas $\frac{dE}{dt} = \frac{dE}{dk}\frac{dk}{dt} = \hbar\vec{v}\frac{dk}{dt}$ então a aceleração sofrida pelo elétron será:

$$a = \frac{1}{\hbar}\frac{-e\vec{F}}{\hbar}\frac{d^2E}{dk^2} \tag{1.3}$$

comparando a equação acima com a lei de Newton $a = -e\vec{F}/m$, temos que o elétron no cristal responde a um campo elétrico aplicado como se tivesse uma massa efetiva m^* dada por[5]:

$$m^* = \hbar^2\left(\frac{d^2E}{dk^2}\right)^{-1} \tag{1.4}$$

Em três dimensões, é necessário introduzir o tensor massa efetiva:

$m_{\mu\nu}^* = \hbar^2\left(\frac{d^2E}{dk_\mu dk_\nu}\right)^{-1}$; onde μ e ν são as coordenadas cartesianas x, y, z.

1.3.2 Dopagem em semicondutores

A característica fundamental dos semicondutores é que sua condutividade pode ser controlada através da adição de impurezas ao mesmo. Isto é feito durante o processo de crescimento da amostra onde podem ser inseridos dois tipos de impurezas a saber: impurezas tipo n ou doadoras e impurezas tipo p ou aceitadoras. As impurezas tipo n são aquelas que uma vez inseridas deixam um elétron fracamente ligado na rede. Um exemplo de dopagem com impureza tipo n é a inserção de P (fósforo, Z=15) em Si ou Ge. O P por possuir coordenação cinco, ao substituir o Si

[5] Este procedimento é descrito em detalhes por Charles Kittel em Introdução à Física do Estado Sólido ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1976

ou o Ge deixa um elétron fracamente ligado. A dopagem tipo p em Si ou Ge é feita com a adição de B (Boro, Z=14) à estrutura cristalina destes semicondutores. O B trivalente deixa uma ligação incompleta ao substituir o Si ou o Ge, esta ligação incompleta tende a capturar um eletron, deixando um buraco na rede. As figuras 1.7a e 1.7b ilustram estes dois processos. No GaAs, a dopagem tipo n é feita geralmente com Si e a dopagem tipo p é feita com Be. Ambos os materiais substituem o Ga no processo de dopagem.

A energia de ligação da impureza doadora (aceitadora) é chamada de nível de doador (aceitador) e localiza-se próximo à banda de condução (valência) no diagrama de bandas. A temperatura de 0 K, os níveis de doador (aceitador) permanecem cheios (vazios), como a energia de ionização das impurezas é da ordem de kT, conforme a temperatura aumenta, o átomos doadores (aceitadores) são ionizados deixando portadores livres na banda de condução (valência).

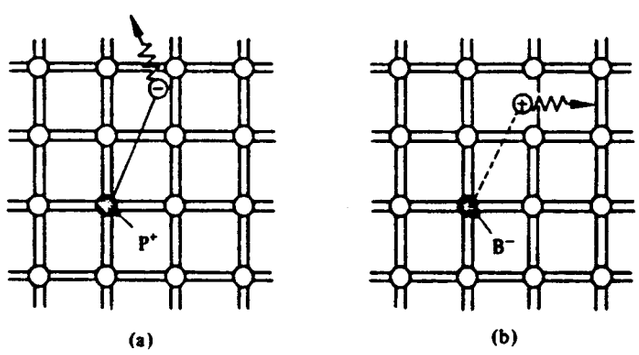


Figura 1.7. Esquema de uma dopagem com impureza: a)Doadora. b) Aceitadora.

As impurezas mostradas na figura 1.7 comportam-se como átomos hidrogenóides com raio de Bohr muito maior que um parâmetro de rede e energia de ionização muito menor que a energia de ionização do átomo de hidrogênio real. Para

impurezas doadoras em GaAs o raio de Bohr é da ordem de 103 Å e a energia de ionização é de aproximadamente 5.3 meV.

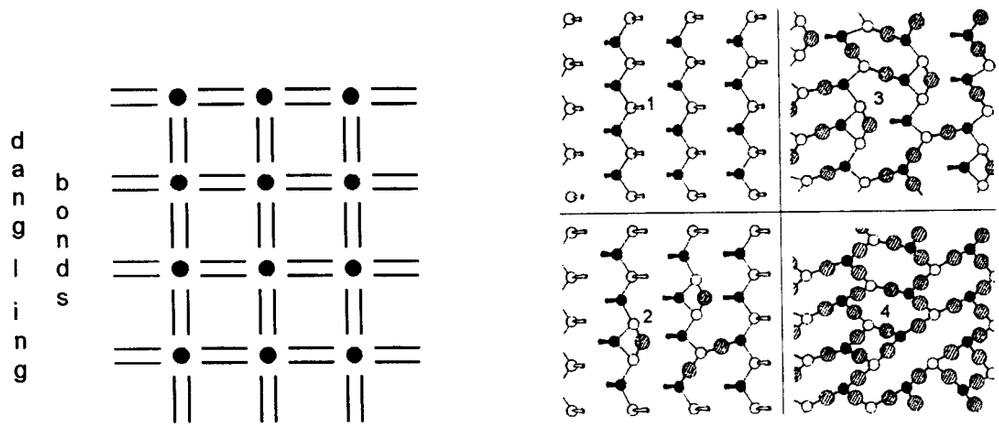
1.4 A camada de depleção de cargas

1.4.1 Na Superfície

Após o crescimento de uma amostra semicondutora, um conjunto de ligações não completadas ("dangling bonds") [3] aparece na superficie. Estas ligações podem interagir fortemente com os átomos e moléculas do ambiente. Aparecem estados de superfície localizados dentro do "gap" de energia, os quais podem ser doadores ou receptores de elétrons, fazendo a conexão entre o ambiente e o cristal. A ordem de grandeza desses estados é de 10^{15} cm^{-2}, o que corresponde a aproximadamente 1 estado por átomo. Porém, numa superfície real este número é de aproximadamente 10^{11} estados detectáveis/ cm^2 . O número de estados de superfície detectáveis depende de como os átomos na superfície estão arranjados. A perturbação introduzida pela descontinuidade da rede onde a superfície é formada pode resultar numa disposição dos átomos de superfície diferente comparada com sua disposição ao longo do mesmo plano no interior do cristal, o que pode ocasionar stress e rearranjo das ligações.

A presença de "dangling bonds" depende da direção e das condições de crescimento do semicondutor. Por exemplo, amostras de GaAs crescidas por MBE na direção (100) e mantidas no vácuo apresentam um rearranjo das ligações de forma que não há estados de superfície. Além disso, quando em contato com o ar, pode ocorrer oxidação da superfície [4]. O Oxigênio, que é muito eletronegativo pode eventualmente completar algumas ligações na superfície, diminuindo o número de estados detectáveis.

A figura 1.8 mostra as ligações pendentes (1.8a) e o efeito da oxidação do GaAs na superfície (110), figura 1.8b[5]. O processo de oxidação do GaAs causou grande interesse na década de 70 [6], devido às alterações que causava no comportamento dos dispositivos semicondutores.



a) b)

Figuras 1.8: Em 1.8a temos um exemplo de uma superfície com 2 ligações pendentes por átomo. Em 1.8b indicam-se diversos estágios de oxidação do GaAs crescido na direção (110). Em branco estão representados átomos de Gálio, em preto, átomos de Arsênio, e em tracejado, os átomos de Oxigênio.

Vamos discutir agora, como os estados de superfície influenciam na estrutura de bandas do semicondutor. O raciocínio será para amostras tipo n, porém um procedimento análogo pode ser feito para amostras tipo p.

Em uma amostra extrínseca tipo n, por exemplo em GaAs dopado com Silício, as "dangling bonds" são estados aceitadores e podem também ser preenchidas pelos elétrons da banda de condução que estiverem próximos à superfície da amostra. Este processo ocorre da seguinte maneira: temos uma amostra de GaAs uniformemente dopado tipo n com um certo número de estados de superfície, localizados a uma energia Δ abaixo da banda de condução [7], como mostra a figura 1.9a. Os elétrons da banda de condução fluem para a superfície a fim de preencherem os estados aceitadores

IFSC-USP BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO

existentes na mesma, deixando atrás de si uma região depletada de cargas livres (figura 1.9b). Aparece então um campo elétrico entre a superfície negativamente carregada e a região de depleção, carregada positivamente. Este campo elétrico corresponde ao gradiente do potencial eletrostático na região depletada. Como o campo aumenta em direção à superfície, o potencial deve aumentar para dentro do semicondutor de uma quantidade ϕ_s em relação ao potencial na superfície, logo, as bandas de energia sofrem uma curvatura para cima conforme a figura 1.9c. Então, o efeito dos estados de superfície formados em amostras tipo n é o de produzir uma região depletada de cargas e uma curvatura para cima das bandas de energia de uma quantidade $e\phi_s$, onde ϕ_s é o potencial na superfície. A figura 1.9d mostra a densidade de elétrons no semicondutor após a formação da camada. Se todos os estados de superfície fossem preenchidos, a posição do nível de Fermi na superfície seria sempre determinada pela posição do mesmo no interior do semicondutor. Como o número de estados de superfície é muito elevado, nem todos são preenchidos e o fluxo de elétrons para a superfície é interrompido quando o nível de Fermi alcança a posição em energia dos estados de superfície. Neste caso, dizemos que o nível de Fermi na superfície é establizado ou "pinned" num certo valor verificado experimentalmente como estando próximo ao meio do "gap" de energia do semicondutor. No GaAs, este valor é de cerca de 600 meV.

Podemos calcular a profundidade da camada de depleção usando duas condições de contorno: a primeira é que o campo elétrico na superfície do semicondutor é igual ao campo de uma placa carregada com densidade $\sigma = en_s/\varepsilon$, onde n_s é o número de estados de superfície preenchidos e ε é a constante dielétrica do material. O campo desta placa será:

$$E_s = \frac{-dV}{dx} = \frac{-4\pi\, e\, n_s}{\varepsilon} \tag{1.6}$$

A segunda condição é que o campo elétrico está confinado na região de depleção, ou seja:

$$E(d) = \frac{dV}{dx} = 0 \;\Big|_{x=d} \tag{1.7}$$

A equação de Poisson na região espacial de cargas é:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{-4\pi\rho}{\varepsilon} = \frac{-4\pi\, eN_d}{\varepsilon} \tag{1.8}$$

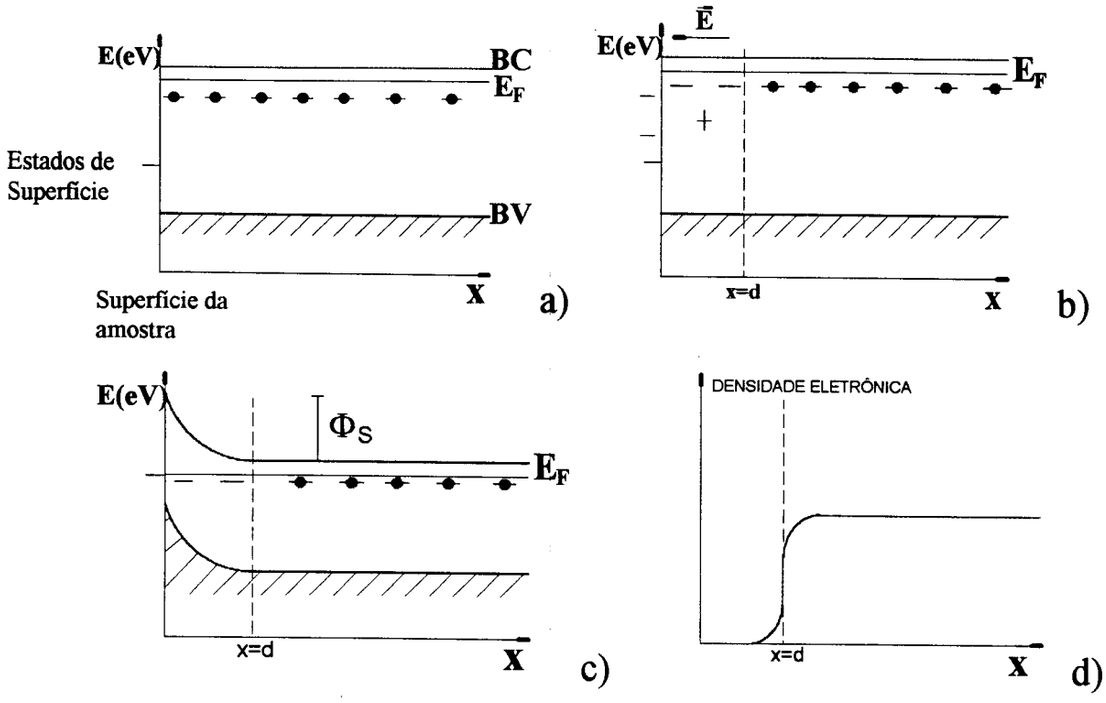
onde N_d é a concentração de impurezas na amostra. Resolvendo a equação 1.8 com as condições 1.6 e 1.7 encontramos o valor da altura da barreira de potencial

$$e\phi_s = \frac{2\pi\, eN_d\, d^2}{\varepsilon} \tag{1.9}$$

Considerando que ϕ_s é fixo no meio do "gap" e conhecendo a concentração de impurezas na amostra, podemos obter a largura da camada de depleção. O campo elétrico nesta região é linear com a distância e dado por:

$$E(x) = \frac{-4\pi\, eN_d}{\varepsilon}(d - x) \tag{1.10}$$

Veremos no capítulo 4 que é possível medir a largura da camada de depleção próxima à superfície através da espectroscopia Raman e assim determinar o valor do campo elétrico na mesma.



Figuras 1.9. Formação da camada de depleção. De a) a c) temos os estágios de formação da camada de depleção de cargas. a) Bandas de condução e valência a 0K antes da transferência dos elétrons. b) Estados de superfície preenchidos, formação da camada depletada e aparecimento do campo elétrico. c) Encurvamento das bandas de energia e "pinning" do nível de Fermi. d) Densidade de elétrons no semicondutor após a formação da camada.

1.4.2 Numa Junção PN

Numa junção PN, temos duas partes de um mesmo semicondutor, uma dopada tipo n e a outra dopada tipo p, postas em contato. Na região da junção existe um gradiente de concentração de elétrons e buracos entre os lados n e p. Devido a este, gradiente ocorre a difusão de elétrons para o lado p e de buracos para o lado n. Os elétrons (buracos) que migram para o lado p (n), ionizam as impurezas aceitadoras (doadoras) presentes. A região próxima à junção no lado p (n) se torna deficiente de buracos (elétrons) livres e é então chamada de região de depleção de cargas. Esta

região está ilustrada na figura 1.10, x_p e x_n são as partes da camada de depleção nos lados p e n respectivamente. De forma a manter a neutralidade do material, x_p e x_n devem obedecer a condição: $N_A x_p = N_D x_n$, logo, quanto maior a concentração de impurezas de um lado da junção menor a região de depleção deste lado.

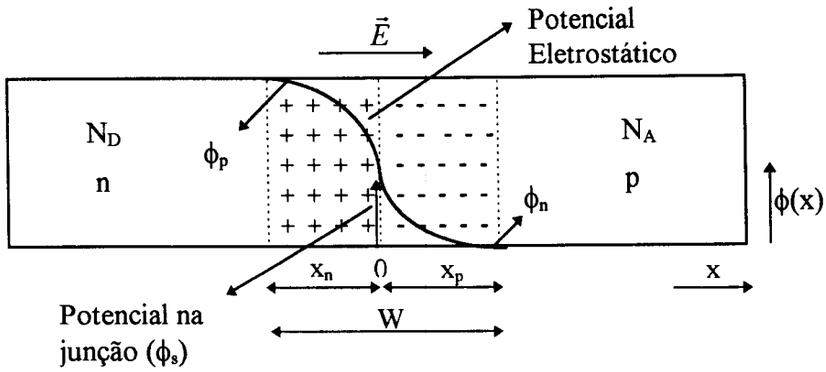


Figura 1.10. Esquema de uma junção pn. N_A e N_D são as concentrações de impureza nos lados p e n respectivamente. A camada de depleção W, é dada pela soma da região de depleção no lado p (x_p) e da região de depleção no lado n (x_n). O potencial eletrostático $\phi(x)$ é calculado resolvendo a equação de Poisson 1.8, para ambos os lados da junção.

De modo análogo à seção anterior, é formado um campo elétrico nesta região que equilibra as correntes de difusão e cessa o fluxo de elétrons e buracos. O valor do potencial na junção, ϕ_s, não é mais fixo, como é o caso do "pinning" do nível de Fermi na superfície. Este potencial, assim como a depleção (W) e o valor máximo do campo (Es) podem ser facilmente calculados[6] e expressos em termos da concentração de impurezas e da temperatura:

$$W = \left[\frac{\varepsilon k T}{2\pi e^2} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \right]^{1/2} \qquad (1.11)$$

[6] Este cálculo é muito parecido com o procedimento da seção 1.4.1 e encontra-se em detalhes no capítulo 2 da referência 7.

$$\phi_S = \frac{kT}{e}\ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \tag{1.12}$$

$$E_s = \frac{-4\pi e}{\varepsilon} N_D x_n = \frac{-4\pi e}{\varepsilon} N_A x_p \tag{1.13}$$

$$x_n = \frac{W}{1 + N_D / N_A} \quad ; \quad x_p = \frac{W}{1 + N_A / N_D}$$

onde n_i é a concentração intrínseca de portadores do material, para o GaAs à temperatura ambiente, este número é de aproximadamente $2x10^6$ cm^{-3} e significa que nesta temperatura um certo número de ligações covalentes é quebrado criando pares elétron buraco.

1.5 Processos Ópticos

1.5.1 A função dielétrica

A função dielétrica $\varepsilon(q,\omega)$ de um material é a resposta do mesmo a uma onda eletromagnética incidente. Os comprimentos de onda comumente envolvidos em estudos de propriedades ópticas são da ordem de $\lambda \approx 10^4$ Å, podemos então dizer que estes comprimentos de onda são muito maiores que o livre caminho médio l dos elétrons no cristal Deste modo, podemos considerar o campo macroscópico praticamente constante num volume l^3, no qual o elétron pode mover-se sem sofrer nenhuma colisão. Deste modo, podemos considerar a função dielétrica como função apenas de ω, e escrevemos as expressões do deslocamento elétrico e da densidade de corrente elétrica como:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega)$$
$$\vec{j}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega) \tag{1.14}$$

onde $\vec{E}(\omega)$ é o campo elétrico e $\sigma(\omega)$ é a condutividade elétrica. A função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ é dada por[8]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} \tag{1.15}$$

A função dielétrica pode ser desmembrada em suas partes real e imaginária $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, as quais estão ligadas pelas Relações de Kramers-Kronig (RKK)[8]:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2P}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\,d\omega' \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{2P\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\,d\omega' \tag{1.16}$$

onde P é a parte principal da integral de Cauchy. O índice de refração n de um meio é defindo em termos da função dielétrica como:

$$n = n_1(\omega) + in_2(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} 2n_1n_2 = \varepsilon_2(\omega) \\ n_1^2 - n_2^2 = \varepsilon_1(\omega) \end{cases} \tag{1.17}$$

Os coeficientes de reflexão R e transmissão T são definidos como:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \frac{|E_R|^2}{|E_0|^2} = \frac{\text{intensidade refletida}}{\text{intensidade incidente}}; \qquad T=1-R \tag{1.18}$$

e são funções do índice de refração R=R(n) e T=T(n). Portanto, o procedimeto para saber experimentalmente a função dielétrica ou o índice de refração de um material é fazer uma medida da refletância do mesmo e a partir desta calcular n_1, n_2, ε_1 e ε_2.

1.5.2 Tratamento quântico

Queremos saber qual a resposta linear dos elétrons de Bloch em um sólido, devido a um campo elétrico incidente $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$. A temperatura está sendo considerada igual a zero e o vetor de onda da luz desprezível. A função dielétrica obtida nestas condições é[9]:

$$\varepsilon_{jj}(\omega) = \left[1 + 4\pi \sum_{i,f} \frac{F_{jj}^{fi}}{\omega_{fi}^2 - (\omega + i\eta)^2} \right] - \frac{4\pi}{\omega^2} \sum_i \frac{\partial^2 \omega}{\partial k_j^2} \qquad (1.19)$$

Onde F^{fi} é a força de oscilador da transição, ω_{fi} é a diferença de energia entre o estado final e o inicial e o parâmetro η é inserido devido à aproximação adiabática. Os dois termos na expressão da função dielétrica explicitam separadamente as transições interbanda e intrabanda nesta ordem.

1.5.2.1 Transições intrabanda

O termo intrabanda só é relevante em semicondutores dopados, pois este é diferente de zero apenas quando existe uma banda semiocupada. Em muitos semicondutores, inclusive o GaAs, a banda de valência no centro da zona de Brillouin é composta por bandas de buraco leve (lh), buraco pesado (hh) e banda de "split-off" (so). Em um semicodutor tipo p, a ocupação das diferentes bandas depende do grau de dopagem e podem ocorrer transições entre a mesmas. Em semicondutores tipo n podem ocorrer transições entre níveis na banda de condução. O termo intrabanda corresponde à segunda somatória na expressão da função dielétrica. Quando todos os estados ocupados estão no fundo da banda de condução e os estados vazios no topo

da banda de valência, podemos usar a aproximação de massa efetiva para reescrever o termo intrabanda como:

$$\sum_i \frac{4\pi e^2}{\hbar\omega^2}\frac{\partial^2\omega_k}{\partial k^2} = \frac{4\pi e^2 N}{\omega^2 m^*} = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.17}$$

onde ω_p é frequência de plasma. Esta aproximação vale para semicondutores altamente dopados. Para frequências nas quais $\omega \approx \omega_p \Rightarrow \omega << \omega_{fi}$ pois $\omega_p \approx 10^{-1}$-10^{-2} eV e $\omega_{fi} \approx 1$ eV, o termo interbanda pode ser considerado como uma constante, temos:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{1.18}$$

onde ε_∞ é o valor da constante dielétrica para $\omega_{fi} >> \omega >> \omega_p$.

1.5.2.2Transições interbanda

Para semicondutores puros (ω_p=0) ou dopados onde $\omega >> \omega_p$, toda a contribuição para a função dielétrica vem do termo interbanda:

$$\varepsilon_{jj}(\omega) = 1 + 4\pi \sum_{i,f} \frac{F_{jj}^{fi}}{\omega_{fi}^2 - (\omega + i\eta)^2} \tag{1.19}$$

Em situação de ressonância, ou seja, quando a energia do fóton incidente for muito próxima da diferença de energia entre um estado ocupado (banda de valência) e um estado vazio (banda de condução), pode-se mostrar (Apêndice A) que ocorrem singularidades na função dielétrica quando:

$$\nabla_k \omega_f(k) - \nabla_k \omega_i(k) = 0 \tag{1.20}$$

estes pontos de alta simetria no espaço k são chamados de singularidades de Van Hove ou pontos críticos, e podem ser mínimos, máximos ou pontos de sela.

Resumindo, as transições interbanda produzem estruturas pronunciadas na função dielétrica na vizinhança das singularidades de Van Hove da densidade de estados das bandas envolvidas.

Expandindo $E_f(k)$-$E_i(k)$ em torno do ponto crítico, temos:

$$E_f(k) - E_i(k) = E(0) + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{e_x k_x^2}{m_x} + \frac{e_y k_y^2}{m_y} + \frac{e_z k_z^2}{m_z}\right) \tag{1.21}$$

onde m_x, m_y, m_z, são positivos e e_x, e_y, e_z, são iguais a ± 1. Existem quatro combinações posíveis para estes valores, os quais nos dizem qual o tipo de ponto crítico de acordo com a combinação:

-Se todos forem positivos , o ponto crítico é um mínimo e é denominado M_0.

-Se houver dois positivos e um negativo, temos um ponto de sela, chamado M_1.

-Se houver um positivo e dois negativos, temos novamente um ponto de sela, M_2.

-Se todos forem negativos, temos um ponto de máximo, chamado M_3.

No caso do GaAs, o ponto crítico do "gap" E_0 é do tipo M_0.

Podem ocorrer outros tipos de transições, como por exemplo, transições entre níveis de impureza e banda (figura 1.11).

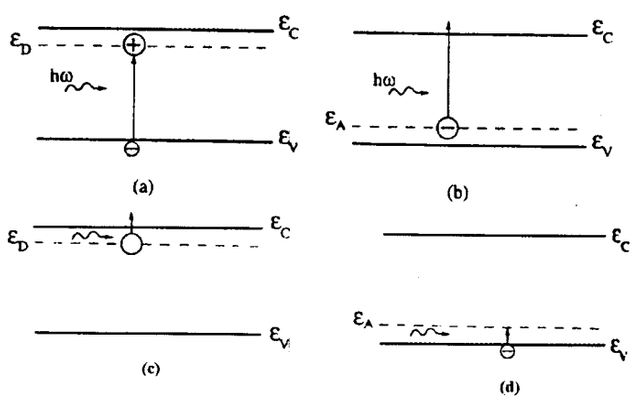


Figura 1.11a, b, c e d. Transições entre níveis de impureza e banda num semicondutor dopado. a)Banda de valência → nível de doador. b) Nível de aceitador → banda de condução. c) Nível de doador → banda de condução. d) banda de valência → nível de aceitador.

CAPÍTULO 2 - Super-Redes δ-dopadas

2.1 Introdução:

Neste capítulo apresentaremos o conceito de dopagem tipo delta (δ-doping), e o de super-rede delta dopada. Em seguida, mostraremos as amostras a serem utilizadas, juntamente com os respectivos resultados de Fotoluminescência.

2.2 Dopagem tipo Delta e Super-rede Delta Dopada

Com o desenvolvimento das técnicas de crescimento epitaxial de semicondutores (MBE, MOVPE, etc.), tornou-se possível a confecção de perfis finos e abruptos de dopagem. Em 1980 Wood et al [11] mencionaram pela primeira vez a possibilidade de conseguir perfis de dopagem tão finos quanto o de algumas camadas atômicas. Este tipo de dopagem é chamado de dopagem planar, ou dopagem tipo δ. Grosso modo, um perfil de dopagem pode ser considerado do tipo delta se a extensão espacial dos dopantes for mais estreita do que a função de onda do estado fundamental do poço quântico tipo V. Neste tipo de dopagem, o perfil da localização das impurezas pode ser descrito como uma função delta de Dirac [12]:

$$N(z) = N^{2d}\delta(z - z_d) \tag{2.1}$$

onde N^{2d} é a densidade bidimensional de impurezas, confinadas no plano $z = z_d$ e z é a direção de crescimento.

Uma dopagem delta de Si em GaAs, onde o Si entra como impureza substitucional ao Ga, pode ser conseguida quando o fornecimento de Ga é trocado pelo de Si durante um intervalo de tempo preciso, após o qual o crescimento de GaAs é retomado. A substituição do Ga (trivalente) pelo Si (tetravalente) deixa um elétron sem ligação e o resultado é um plano de cargas fixas positivas e um gás de elétrons. O potencial formado é o de um plano infinito carregado com densidade de carga $\sigma = eN^{2d}$:

$$\phi(z) = \begin{cases} \dfrac{-eN^{2d}(z - z_d)}{2\varepsilon} & z < z_d \\ \dfrac{eN^{2d}(z - z_d)}{2\varepsilon} & z > z_d \end{cases} \tag{2.2}$$

onde ε é a constante dielétrica do semicondutor (GaAs). Este potencial tipo V confina os elétrons na região próxima ao plano de impurezas.

Na figura 2.1 temos o esquema de uma dopagem delta de Si em GaAs na direção (100) [13].

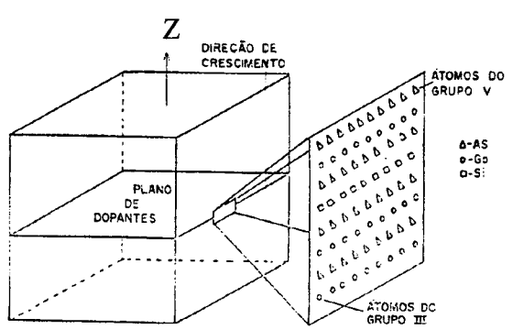


Figura 2.1. Dopagem planar de Si em um GaAs crescido na direção (100).

A figura 2.2 mostra o resultado do cálculo autoconsistente feito por Schubert[12] para uma única dopagem planar (delta simples) com $N^{2d} = 5x10^{12}$ cm^{-2} a temperatura de 4 K. Formam-se quatro subbandas[1] com energias E_0, E_1, E_2 e E_3 e densidades eletrônicas n_0, n_1, n_2, e n_3 respectivamente. O módulo ao quadrado das funções de onda também está representado na figura. Neste caso, a largura a meia altura da função de onda do estado fundamental (E_0) é de 46 Å, logo, qualquer distribuição de dopantes menor que 46 Å constituiria um perfil do tipo delta. Os campos elétricos envolvidos neste potencial são da ordem de 10^6 V/m para densidades típicas de dopagem. Vamos agora aplicar o conceito de dopagem delta ao de uma super-rede delta dopada.

Chamamos de super-rede à superposição de camadas de material semicondutor em um arranjo periódico. Existem dois tipos de super-redes[14]: um onde o material de cada camada é diferente (super-rede composicional) e outro em que a dopagem de um material hospedeiro é variada periodicamente (super-rede dopada). Quando a distribuição de impurezas numa super-rede dopada pode ser descrita por uma função delta de Dirac, chamamos a esta estrutura de super-rede delta dopada.

De acordo com o tipo de dopagem classificamos as super-redes δ em dois tipos: *n* ou *p*, se a dopagem é feita por um mesmo material doador ou aceitador respectivamente; ou *nipi* se a dopagem é feita por material doador e aceitador alternadamente.

---

[1] Num poço real, os portadores são confinados apenas na direção do crescimento, sendo ondas planas nas outras direções. Este fato alarga os níveis de energia em relação ao conhecido poço unidimensional, estes níveis alargados são conhecidos como subbandas.

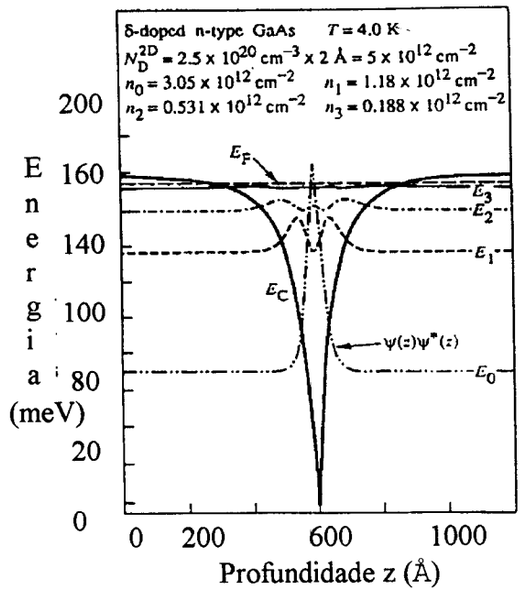


Figura 2.2. Perfil do potencial e módulo quadrado das funções de onda para um poço delta com dopagem planar de $5x10^{12}cm^{-2}$ segundo Schubert.

A proximidade dos poços de potencial na super-rede permite a superposição das funções de onda dos portadores levando à formação de minibandas[2] cujas larguras dependem do espaçamento entre as camadas delta. Mantendo-se a mesma concentração de dopantes e diminuindo-se o período da super-rede (espaçamento entre as camadas delta), maior será a dispersão das minibandas. Isto implica numa diminuição do caráter bidimiensional (evidenciado numa estrutura tipo delta simples) e num consequente aumento do caráter tridimensional, juntamente com o deslocameto do nível de Fermi para altas energias. Desta forma, uma super-rede delta dopada de período curto comporta-se como uma amostra uniformemente dopada. Barbosa[15] fez os cálculos do potencial e da estrutura de minibandas das amostras utilizadas neste trabalho

[2] A denominação minibanda é usada para indicar o tunelamento das funções de onda dos poços adjacentes.

2.3 Amostras

Trataremos aqui com super-redes tipo n de Arseneto de Gálio (GaAs) crescidas na direção (100) dopadas com Silício (Si). A figura 2.3 mostra o esquema deste tipo de super-rede, onde L é o espaçamento entre as camadas e np é o número de períodos. As amostras utilizadas foram crescidas por L. T. Florez (Bell Communications Research, New Jersey) e são formadas por um "buffer" de GaAs de 1000 Å crescido sobre um substrato também de GaAs. O período entre as camadas delta (L) e o número de camadas (np) estão especificados na tabela 2.1. A distância entre a primeira delta e a superfície ("cap-layer") é igual a L para cada amostra.

Na próxima seção, apresentaremos as medidas de luminescência, onde comprovamos o comportamento quase 3D das amostras de períodos curtos iguais a 100 e 200 Å.

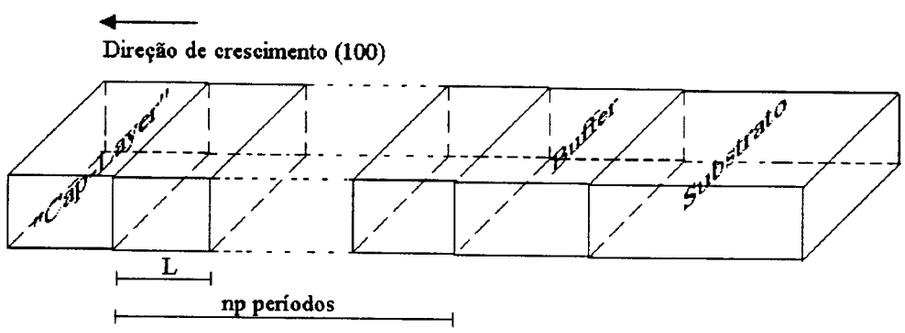


Figura 2.3. Representação das amostras

Tabela 2.1 Características, fornecidas pelo crescedor, das amostras utilizadas. A camada tampão ou "cap layer" é igual a L para cada amostra

Amostra #	N^0 de períodos np	Distância entre camadas L (Å)	Dopagem Planar N^{2d} (cm^{-2})	"Cap-layer"(Å)
1	50	100	$1.4x10^{12}$	100
2	25	200	$1.2x10^{12}$	200
3	10	500	$1x10^{12}$	500

2.4 Fotoluminescência

Medidas de Fotoluminescência têm sido amplamente utilizadas no estudo de super-redes δ-Si:GaAs [16-20], para investigar a estrutura de bandas do gás bidimensional formado no plano de dopantes [18], singularidade de Fermi [19], etc.

No processo de fotoluminescência elétrons fotogerados são promovidos das minibandas de valência para estados desocupados (acima do nível de Fermi) nas minibandas de condução. Os elétrons dos estados ocupados das minibandas de condução (abaixo do nível de Fermi) recombinam-se com os buracos fotogerados nas minibandas de valência, emitindo os fótons de luminescência.

Foram feitas medidas de fotoluminescência nas amostras #1, #2 e #3 (figura 2.6), observando o comportamento 3D nas amostras de período curto (100 e 200 Å).

Devido à conformação espacial de uma super-rede delta dopada, elétrons e buracos estão separados espacialmente (figura 2.4). Com isso, as superposições das funções de onda dos buracos da banda de valência e elétrons das minibandas localizadas (E_0 e E_1) são pequenas. Portanto, a maior parte do sinal de fotoluminescência vem das transições chamadas banda-banda, ou seja, transições entre elétrons de minibandas estendidas e buracos fotogerados (E_c).

A energia de "cut off" (energia acima da qual não ocorre mais emissão) pode ser estimada a partir da relação[17]:

$$h\upsilon = E_g - V + E_f + E_h \qquad (3.1)$$

onde V é a profundidade do poço, E_f é o nível de Fermi para os elétrons, E_g é a energia do gap e E_h é a energia de confinamento para os buracos. Segundo a equação acima, E_f e E_h podem contribuir para aumentar a energia de "cut off". Para amostras

com período curto, estas energias aumentam devido ao aumento na densidade eletrônica.

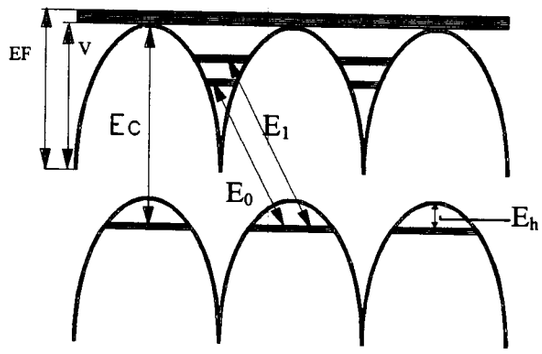


Figura 2.4 Esquema das transições entre as minibandas de condução e a minibanda de valência. E_C é a transição entre a minibanda estendida e a minibanda de valência, E_0 e E_1 são transições que partem das minibandas 2D.

2.4.2 Procedimento Experimental

As amostras foram resfriadas até 4,6 K num criostato Janis modelo ST 100 e a temperatura foi mantida constante usando-se um controlador Lakeshore 320. A montagem experimental usada nas medidas de luminescência é padrão[23]. O feixe de laser incide não focalizado na amostra de modo a termos uma menor intensidade de luz na mesma, a luz emitida pela amostra é então focalizada na fenda de entrada de um monocromador duplo SPEX 1403 de 0.85 m. Como detetor foi utilizada uma fotomultiplicadora de Arseneto de Gálio RCA 31034 operando com 700 V e a leitura do sinal foi feita com um eletrômetro Keithley Instruments 610C e enviada ao microcomputador. A fonte de excitação utilizada foi a linha 632.8 nm de um laser de He-Ne atenuado até à potência de 40 μW.

2.5 Resultados

A figura 2.5 mostra os espectros de fotoluminescência obtidos. Como esperado, as amostras #1 e #2 apresentam uma banda de emissão larga acima do "gap", E_g, e a largura desta banda assim como a energia de "cut off" aumentam conforme a distância L entre as camadas delta é diminuída. Este fato evidencia um comportamento semelhante ao de um GaAs uniformemente dopado, como mostra a figura 2.5, onde temos um espectro de um GaAs uniformemente com concentração de $2.7 \times 10^{18} cm^{-3}$, para fins de comparação. Na amostra #3 observamos a transição banda-banda mais bem definida em 12228 cm^{-1} (1.516 eV). A banda centrada em 12076 cm^{-1} (1.497 eV) é identificada como uma luminescência devido impurezas de Carbono inseridas não intencionalmente durante o crescimento da amostra. O pico em 11928cm^{-1} (1.497 eV) é identificado como uma réplica de fônon[3], pois sua posição em energia está a aproximadamente 292 cm^{-1} abaixo da transição banda-banda, onde esta diferença corresponde à energia do fônon longitudinal óptico do GaAs.

Na figura 2.6 está a estrutura de bandas da amostra #3 para a temperatura de 0K. As duas primeiras minibandas estão bem localizadas e contém 76% e 21% dos elétrons, respectivamente. A partir da terceira minibanda há um aumento sensível da dispersão e diminuição do número de elétrons (3%). Mas, apesar do número elevado de elétrons nas minibandas localizadas, não foi possível observar as transições para a minibanda de valência, devido à pequena superposição espacial das respectivas

[3] Uma réplica de fônon é um processo no qual a amostra perde parte da energia recebida criando um fônon na rede e luminescendo com uma energia igual à energia do "gap" menos a energia do fônon.

funções de onda. Acreditamos que essas transições estejam convoluídas com a transição banda-banda.

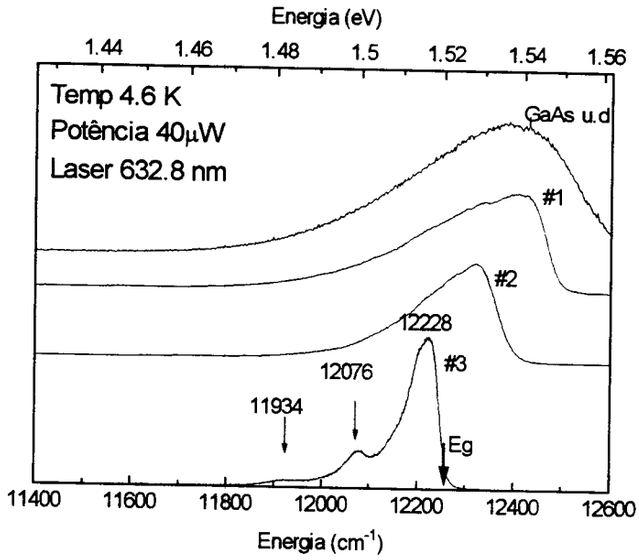


Figura 2.5. Espectros de fotoluminescência feitos a temperatura de 4.6 K, comparados co o espectro de um GaAs uniformemente dopado. A linha de 632.8 nm de um laser de He-Ne, foi usada para a obtenção das três curvas. A seta indica a posição do Gap do GaAs.

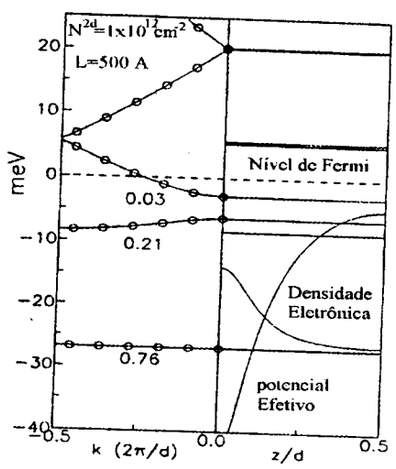


Figura 2.6 Diagrama da estrutura de bandas para a amostra #3 mostrando as energias das minibandas. Note que as duas primeiras minibandas são bem localizadas enquanto que a partir da terceira a dispersão aumenta sensivelmente, estas minibandas são consideradas como minibandas estendidas.

CAPÍTULO 3 - Espectroscopia Raman

(Estudo da Profundidade da Camada de Depleção)

3.1 Introdução

O Efeito do espalhamento inelástico de luz, ou efeito Raman, foi observado por C.V. Raman em 1928. Os primeiros experimentos foram realizados usando luz do sol focalizada e filtros, e os resultados dependiam da observação visual de mudanças na cor da luz espalhada. Imediatamente, o efeito Raman constituiu uma poderosa ferramenta para o estudo da estrutura e das excitações moleculares [21]. A partir de 1940 a espetroscopia Raman foi utillizada de maneira sistemática no estudo dos cristais com o objetivo de obter informações para o tratamento semi-empírico de sua dinâmica de rede. Nesta mesma, época foi criado em São Paulo o primeiro laboratório de espectroscopia Raman da América Latina, sob o comando do Professor Hans Stammreich [22], onde desenvolveram uma lâmpada de He de alta qualidade que permitiu a realização de experimentos Raman em amostras com forte luminescência no vermelho.

O efeito Raman é um processo de segunda ordem, o que gera dificuldades para a realização dos experimentos que até esta época chegavam a durar mais de 24 horas. O advento do laser em 1960, causou um "boom" no uso da espectroscopia Raman em todo o mundo, pois uma fonte colimada e altamente monocromática era ideal para a realização de experimentos de espalhamento de luz. O estágio atual da instrumentação para espectroscopia Raman com os detetores multicanal, monocromadores de alta luminosidade e filtros Notch [23], permite a realização de experimentos Raman em até 1ms. No caso de cristais semicondutores a técnica de espectroscopia Raman é muito usada no estudo das vibrações da rede e suas interações com outras excitações, tais como plasmons, polaritons etc[24]. Como as vibrações da rede são funções locais, o espalhamento Raman pode nos dar informações sobre a estrutura e qualidade do material na escala de alguns parâmetros de rede. É bem conhecido que em uma amostra semicondutora dopada, existe próximo à sua superfície, uma região desprovida de cargas chamada *camada de depleção* (Capítulo 1). Em se tratando de super-redes delta dopadas (figura 3.1), os estados de superfície devem capturar os elétrons do primeiro poço, o qual pode estar completamente depletado ou não.

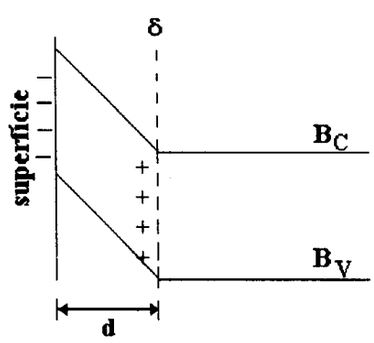


Figura 3.1. Camada de depleção numa amostra com dopagem delta.

O resultado são duas placas, uma negativamente carregada (superfície) e outra positivamente carregada (poço depletado). O campo elétrico é constante entre as placas e igual a ϕ_s/d, onde ϕ_s é a altura da barreira e d é a largura da camada de depleção (distância entre a superfície e o primeiro poço populado). Neste capítulo, usaremos o caráter local da espectroscopia Raman para inferir a profundidade desta camada, ou seja, o número de poços completamente depletado. Este resultado é importante para sabermos o valor do campo elétrico existente nesta região da amostra e que será medido posteriormente (Capítulo 4) através da técnica de Fotorefletância.

3.2 Considerações Teóricas

O efeito Raman é descrito como o espalhamento inelástico de luz pela matéria. A luz incidente com frequência ω_l pode, por exemplo, interagir com os modos normais de vibração do material dando origem à uma luz espalhada com frequência ω_s , que pode ser de maior ou menor energia que a luz incidente, a conservação da energia nos diz que:

$$\omega_s = \omega_l \pm \omega \qquad (3.1)$$

onde ω é a frequência de um modo normal de vibração do material. Em sólidos, as vibrações das moléculas estão encadeadas e se tornam ondas propagantes no material com uma frequência ω e um vetor de onda **k**. Esta onda é chamada de fônon e interage com a luz incidente de forma coerente:

$$\begin{aligned} \omega_s &= \omega_l \pm \omega \\ \mathbf{k}_s &= \mathbf{k}_l \pm \mathbf{k} \end{aligned} \qquad (3.2)$$

Uma descrição semi-clássica para a o efeito Raman foi feita por Born e Huang em 1958 [25] e considera as moléculas como osciladores harmônicos. Na presença de um campo elétrico incidente, o momento de dipolo induzido é proporcional ao campo:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\,\vec{E} \tag{3.3}$$

onde $\vec{\alpha}$ é a polarizabilidade da molécula e o campo elétrico da luz incidente pode ser expresso como $\vec{E} = E_0 \cos(\omega_l t)$, onde ω_l é a frequência da luz incidente. A luz espalhada é produzida através da irradiação da energia pelo momento de dipolo oscilante $\vec{P}$. Considerando o caso particular de uma molécula diatômica que vibra com frequência ω realizando movimento harmônico simples, o movimento ao longo do eixo de vibração é:

$$u = u_0 \cos(\omega t) \tag{3.4}$$

se a polarizabilidade mudar durante o movimento, para uma pequena amplitude de vibração teremos:

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial\vec{u}}\right)_0 \vec{u} \tag{3.5}$$

usando (3.3), (3.4) e (3.5), temos:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0\vec{E}_0 \cos(\omega_1 t) + \left(\frac{\partial\vec{\alpha}}{\partial\vec{u}}\right)_0 \frac{\vec{E}_0\vec{u}_0}{2} * \left[\cos(\omega+\omega_1)t + \cos(\omega-\omega_1)t\right] \tag{3.6}$$

O primeiro termo da equação (3.6) descreve o espalhamento Rayleigh (elástico) e os dois últimos descrevem os espalhamentos Raman Anti-Stokes e Stokes respectivamente. No espalhamento Raman Stokes a luz espalhada é de menor energia que a luz incidente (um fônon é criado), no espalhamento Raman anti-Stokes a luz espalhada é de energia maior que a luz incidente (um fônon é destruído). A equação

(3.6) também nos diz que só existe espalhamento Raman se houver variação na polarizabillidade da molécula[1]

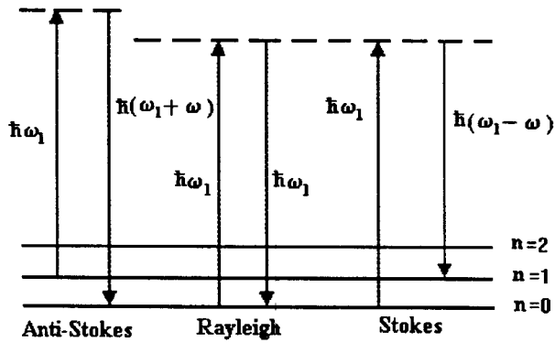


figura 3.2. Representação ideal do espalhamento Raman. Os níveis n=0, 1, 2 são níveis vibracionais, enquanto que os níveis representados com linhas pontilhadas são criados pelo campo de radiação e chamados de níveis virtuais.

A figura 3.2 ilustra esquematicamente o diagrama de níveis das transições envolvidas no espalhamento Raman. Os níveis n= 0, 1, 2 são modos normais de vibração. As transições anti-Stokes que partem de estados acima do fundamental são menos prováveis do que as transições Stokes. Esta diferença de intensidade relativa se torna ainda maior quando os níveis vibracionais são mais separados (mais difíceis de serem populados termicamente) ou quando a temperatura é diminuída. A relação de intensidades das linhas Stokes e Anti-Stokes é uma medida da temperatura da amostra. Este método é utilizado para verificar a temperatura da junção de lasers de semicondutor em funcionamento.

Dentre os tipos de espalhamento Raman existentes iremos nos deter no espalhamento por fônon e no espalhamento acoplado fônon-plasmon o qual ocorre em semicondutores dopados.

---

[1] O tratamento quântico do espalhamento Raman pode ser encontrado em S. Ragusa- Mecânica Quântica- IFSC-USP-São Carlos, 1978.

3.2.1 Espalhamento por Fônon

O arranjo dos átomos numa rede cristalina pode ser entendido como um conjunto de osciladores harmônicos acoplados, este tipo de aproximação é chamado de aproximação harmônica [26] e leva a importantes resultados quantitativos sobre as propriedades dos sólidos, tais como, contagem e frequência dos modos normais de vibração da rede. Ela se baseia na consideração de que os deslocamentos dos íons na rede são muito pequenos comparados com as distâncias interatômicas e que o potencial de interação iônico pode ser expandido em torno da posição de equilíbrio sendo retido apenas o termo sem dissipação de energia.

Numa rede tridimensional são possíveis modos longitudinais e transversais, nos modos transversais a direção da vibração é perpendicular à direção de propagação da onda. Para uma rede diatômica tridimensional temos 6 modos de vibração sendo 3 óticos (dois transversais e um longitudinal) e 3 acústicos (dois transversais e um longitudinal). O conjunto de modos ópticos, também chamado de ramo óptico, possui esta denominação devido ao fato de que, neste modo, os átomos vibram em oposição de fase próximo ao centro da zona de Brillouin. No ramo acústico os átomos vibram em fase no centro da zona de Brillouin. A relação de dispersão para o GaAs é mostrada na figura 3.3. Nesta figura, vemos que no GaAs, os modos logitudinal e tranversal óptico possuem uma diferença na frequência, isto acontece devido ao caráter polar dos semicondutores compostos. O movimento de cargas de sinais contrários em oposição de fase da origem a uma polarização P à qual geralmente está associado um campo elétrico e um deslocamento elétrico [27].

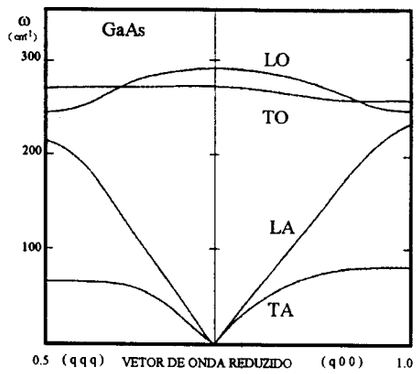


Figura 3.3 Relação de dispersão do GaAs. Os modos transversais óptico e acústico são degenerados nesta direção. Observe a diferença na frequência dos modos TO e LO para k=0

Este campo elétrico provoca uma separação entre os modos longitudinal e transversal óptico, dada pela expressão:

$$LO^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} TO^2 \tag{3.8}$$

esta equação é chamada Relação de Lyddane-Sachs-Teller e liga a frequência do modo transversal e longitudinal óptico à constante dielétrica estática e o índice de refração. A figura 3.4 mostra o espectro Raman, a temperatura ambiente, de uma amostra de GaAs intrínseco, a frequência do fônon longitudinal óptico é de 292 cm^{-1} e do fônon transversal ótico é de 269 cm^{-1}, a relação de intensidades é explicada pelo uso da geometria de quase-retroespalhamento a qual seleciona o fônon LO.

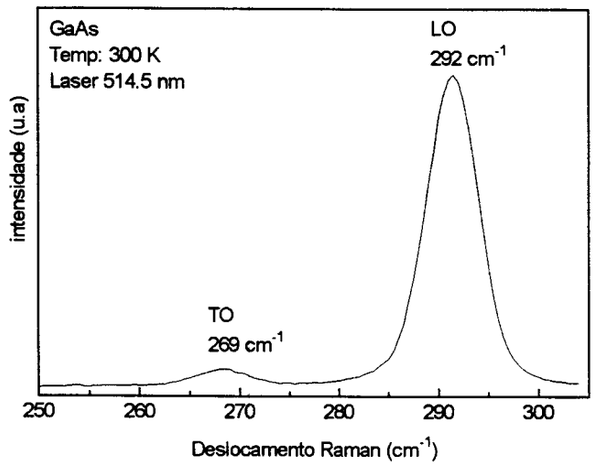


Figura 3.4. Espectro Raman de uma amostra de GaAs intínseco obtido utilizando espectroscopia de retroespalhamento, a qual seleciona o fônon LO.

3.2.2 Espalhamento Acoplado Plasmon-Fônon

Em um metal ou em um semicondutor à temperatura ambiente existem elétrons na banda de condução que estão "livres" para se locomover na rede cristalina. Como estes têm grande mobilidade, em vista de um campo elétrico externo eles se rearrumam para blindar o campo, este efeito explica, por exemplo, o fato de não existir campo elétrico dentro dos metais, pois nestes casos, como existem muitos elétrons livres $n \approx 10^{23}$ a blindagem é extremamente eficiente.

Este movimento coletivo dos elétrons é chamado de oscilações de plasma, podemos entender as oscilações de plasma imaginando um movimento conjunto dos elétrons sobre o fundo de cargas positivas (vide figura 3.5), desta variação de densidade de carga surge um campo elétrico:

$$E=4\pi nde \tag{3.9}$$

onde: **d** é a posição dos elétrons em relação ao fundo positivo e **n** é a concentração de elétrons.

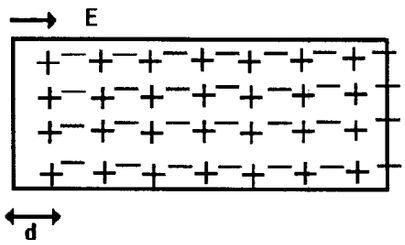


Figura 3.5. Representação do plasma eletrônico.

A equação de movimento para o conjunto de elétrons será:

$$nm\frac{d^2u}{dt^2} = -neE = -4\pi n^2 e^2 u \tag{3.10}$$

o que leva a:

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \omega_p^2 u = 0 \;\; ; \;\; \omega_p = \left[\frac{4\pi ne^2}{m}\right]^{1/2} \tag{3.11}$$

onde ω_p é a frequência de plasma. Na tabela 1 temos os valores da energia de plasma para semicondutores intrínsecos, semicondutores dopados e metais.

Tabela 3.1. Energia de Plasma para semicondutores intrínsecos, dopados e metais.

MATERIAL	$\hbar\omega_P$ (cm^{-1})
Semicondutor Intrínseco ($n \approx 10^6$ cm^{-3})	$\approx 1x10^{-4}$
Semicondutor Dopado ($n \approx 10^{18}$ cm^{-3})	$\approx 1x10^{2}$
Metal ($n \approx 10^{23}$ cm^{-3})	$\approx 1x10^{4}$

A energia de plasma para semicondutores com dopagem da ordem de $10^{18}cm^{-3}$ é muito próxima do deslocamento Raman do modo longitudinal óptico ou fônon LO,

assim sendo, esta frequência se mistura com a frequência do fônon LO mudando o espectro vibracional da estrutura com relação ao semicondutor puro. A constante dielétrica do Semicondutor uniformemente dopado é [28]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 - \omega^2 / TO^2}\right) + \frac{\varepsilon_{\infty}\omega_P^2}{\omega^2} \tag{3.12}$$

A frequência do modo longitudinal óptico é dada pelo zero da constante dielétrica, fazendo $\varepsilon(\omega) = 0$ na equação (3.12), temos:

$$L_{\pm} = \left\{\frac{1}{2}\left[\omega_p^2 + LO^2 \pm \sqrt{\left(\omega_p^2 + LO^2\right)^2 - 4\omega_p^2 TO^2}\right]\right\}^{1/2} \tag{3.13}$$

Estas são as frequências longitudinais acopladas. Portanto, um espectro Raman de uma amostra dopada não deveria apresentar o fônon LO. De fato isto acontece, se fizermos um espectro à baixa temperatura e olharmos a banda stokes (banda na qual o fônon é criado), porém, se a medida for feita à temperatura ambiente o fônon LO também poderá ser visto devido ao efeito da camada de depleção formada próximo à superfície da amostra (Capítulo 1). Nesta região, não há acoplamento e podemos ver o espalhamento Raman devido puramente ao fônon. Quando a temperatura é muito baixa os elétrons não têm energia para chegar até a superfície e a camada de depleção não se forma.

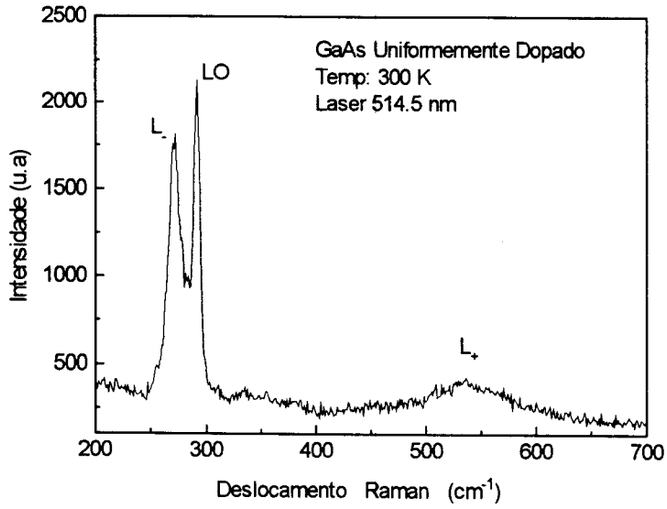


Figura 3.6. Espectro Raman de uma amostra de GaAs uniformemente dopado à temperatura ambiente.

A figura 3.6 mostra uma medida Raman de um GaAs uniformemente dopado a 300K, a geometria utilizada foi de quase-retroespalhamento com a luz incidente e espalhada na direção z favorecendo o fônon LO que é visto devido ao efeito da camada de depleção.

3.3 Determinação da Camada de Depleção via Espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman fornece um meio comparativo de obtenção do tamanho da camada de depleção. Isso é possível porque o espalhamento Raman dos modos acoplados plasmons-fônon LO é sensível à densidade de carga na região onde ocorre o espalhamento[28]. Assim, o espectro Raman mostra os modos acoplados das regiões mais internas e também uma linha associada ao fônon LO originada na camada de depleção, uma vez que nesta região não há acoplamento com plasma.

A intensidade da linha associada ao fônon LO depende da largura da camada de depleção de tal forma que [29]:

$$I_{LO} = I_{0LO}\left[1 - exp(-2\alpha d)\right] \tag{3.14}$$

onde I_{0LO} é a intensidade do fônon LO observada na amostra de referência, a qual possui baixa concentração de portadores (< 10^{16} cm^{-3}); I_{LO} é a intensidade do fônon LO na amostra de interesse; α é o coeficiente de absorção e d é o tamanho da camada de depleção.

Outra maneira de inferir o tamanho da camada de depleção, é através da comparação entre a intensidade do sinal vindo da mesma com o sinal vindo do restante da amostra. No sinal Raman de uma amostra dopada, temos duas contribuições, uma vinda da camada de depleção dada pela integral:

$$I_{LO} \propto I_0 \int_0^d e^{-2\alpha x} dx = I_0 / 2\alpha\left(1 - e^{-2\alpha d}\right) \tag{3.15}$$

onde I_{LO} é a intensidade do sinal da depleção e I_0 é a intensidade do sinal total, e outra vinda do restante da amostra (heteroestrutura):

$$I_b \propto I_0 \int_d^\infty e^{-2\alpha x} dx = (I_0 / 2\alpha) e^{-2\alpha d} \tag{3.16}$$

A razão entre as contribuições da região de depleção e da heteroestrutura é dada por:

$$\frac{I_{LO}}{I_b} = \frac{1 - e^{-2\alpha d}}{e^{-2\alpha d}} \Rightarrow d = \frac{1}{2\alpha} ln\left(\frac{I_{LO}}{I_b} + 1\right) \tag{3.17}$$

Podemos verificar que as equações (3.14) e (3.16), são completamente equivalentes, quando constatamos que a intensidade do fônon LO da amostra pura (I_{0LO}) é igual a intensidade do sinal total da amostra dopada (I_{LO} + I_b). A vantagem de utilizar o

segundo método na obtenção da profundidade da camada de depleção é que as comparações são feitas na mesma amostra eliminando variáveis indesejáveis como por exemplo, dopagem residual diferente para cada amostra (referência e interesse).

As medidas de espectroscopia Raman foram feitas em configuração de quase-retroespalhamento, uma lente cilíndrica foi utilizada para focalizar o feixe incidente na amostra e a luz espalhada foi analisada usando um monocromador duplo SPEX 1403 de 0.85m, o detetor utilizado foi uma fotomultiplicadora de GaAs RCA 31034 operando com 1400 V. Como fonte de excitação foi usada a linha de 514.5 nm de um laser de Argônio para as amostras #1 e #2 de períodos iguais a 100 e 200 Å respectivamente e um laser de corante DCM sintonizado em 647 nm foi usado como fonte de excitação para a amostra #3, de período igual a 500 Å.

Foram feitos espectros de uma amostra de referência (GaAs puro) sob a mesmas condições experimentais das amostras de interesse, para nos certificarmos da equivalência dos métodos.

3. Resultados

As figuras 3.7 a 3.9 mostram os resultados obtidos para as três amostras analisadas, neles vemos que em todos os casos, o primeiro poço foi completamente depletado e os outros permaneceram neutros, pois os valores encontrados para a camada de depleção (d), estão entre o primeiro e o segundo poço, segundo os números fornecidos pelo crescedor. Nas amostras #1 e #2, observamos que o sinal da heteroestrutura contém as frequências acopladas plasmon-fônon LO (L_+ e L_-), e um pico localizado em aproximadamente $350cm^{-1}$, relacionado à frequência de plasma

destas amostras, evidenciando mais uma vez o comportamento quase tridimensional das mesmas. Na amostra #3, o pico visto ao lado do LO, é referente à ressonância de Fano mencionada durante a introdução deste trabalho.

Podemos agora calcular os campos elétricos da superfície das três amostras utilizando o procedimento sugerido para uma amostra delta dopada. Esperamos então, um campo elétrico entre o primeiro poço e a superfície, já que, a partir do segundo poço todos estão neutros. A barreira de potencial na superfície é conhecida pelo "pinning" do nível de Fermi, que é de aproximadamente 600 meV. Deste modo, calculamos o campo elétrico na superfície através da expressão do campo de um capacitor de placas paralelas: $E = \phi_S / d$, onde ϕ_s é a altura da barreira de potencial e d é a distância entre o primeiro poço e a superfície, ou seja, d é o próprio "cap-layer" das amostras. Os valores encontrados para as camadas de depleção estão listados na tabela 3.2, juntamente com os valores nominais do "cap-layer" das amostras. Os resultados de campo elétrico estão listados na tabela 3.3, e serão posteriormente comparados com os campos medidos pela técnica de Fotorefletância (Capítulo 4).

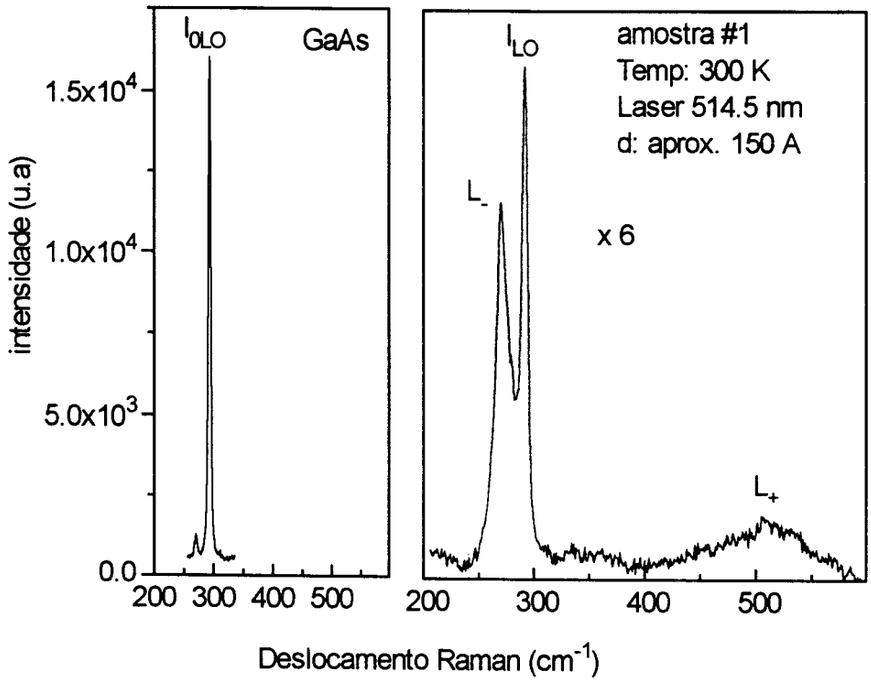


Figura 3.7. Espectro Raman da amostra #1. O laser utilizado foi a linha 514.5 nm de um laser de Ar^{+3}. O coeficiente de absorção para esta linha é $\alpha = 8.8x10^4 cm^{-1}$.

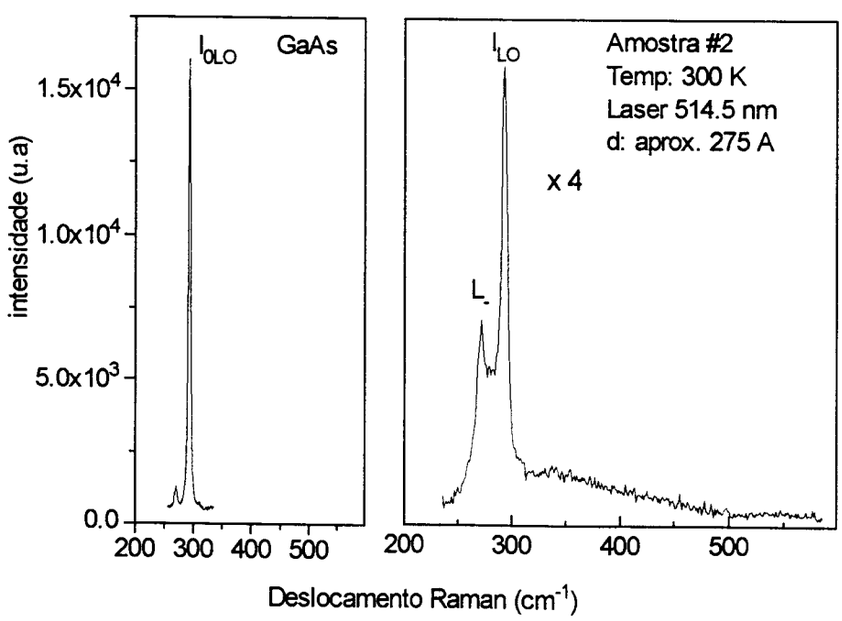


Figura 3.8. Espectro Raman da amostra #2.

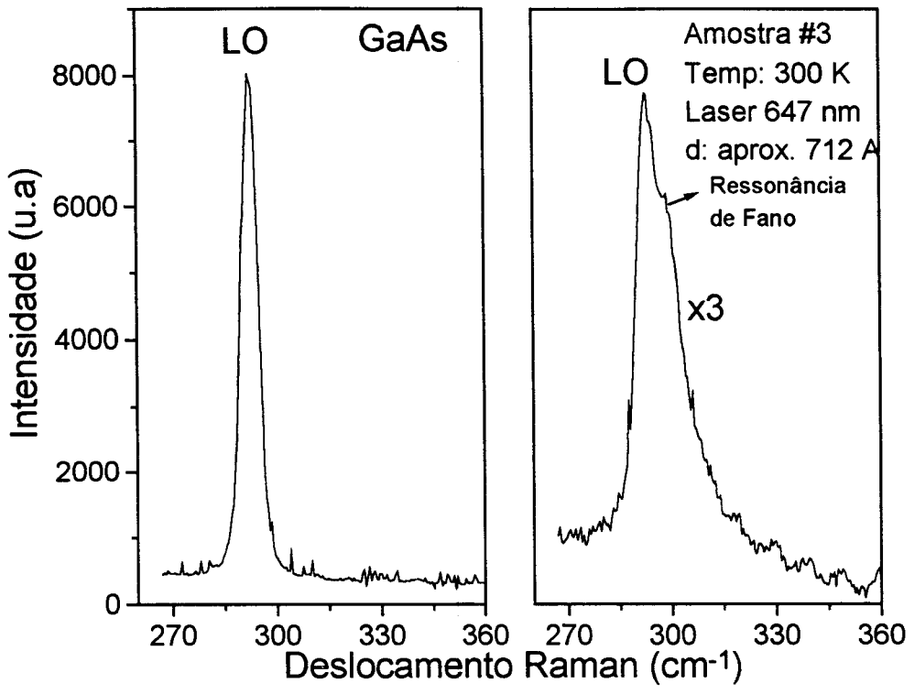


Figura 3.9. Espectro Raman da amostra #3. Foi utilizado um laser sintonizável (corante DCM) em 647 nm. O coeficiente de absorção para esta linha é $\alpha=4x10^4cm^{-1}$.

Tabela 3.2 Valores da profundidade das camadas de depleção das três amostras medidos por espectroscopia Raman, comparados com os valores nominais do "cap-layer".

Amostra	Camada de Depleção d (Å)	"cap-layer" (Å)
#1	≈150	100
#2	≈275	200
#3	≈712	500

Tabela 3.3. Cálculo dos campos elétricos da superfície das três amostras.

Amostra	Campo Elétrico (V/m)
#1	$6.0x10^7$
#2	$3.0x10^7$
#3	$1.2x10^7$

CAPÍTULO 4 - Fotorefletância

4.1 Introdução

As técnicas de espectroscopia de modulação têm sido amplamente utilizadas em materiais semicondutores [30-33]. Estas técnicas lidam com a medida e interpretação das mudanças no espectro ótico de uma amostra, provocadas pela modulação periódica de algum parâmetro físico da mesma, e variam conforme o tipo de perturbação aplicada, por exemplo: pulsos de calor (termorefletância), stress uniaxial (piezorefletância), modulação de campo elétrico (eletro e fotorefletância), etc. A fotorefletância é uma técnica de espectroscopia de modulação [34] que possui larga aplicação em estruturas semicondutoras. Devido à sua facilidade de excecução e extrema sensibilidade, tem sido utilizada no estudo de campos elétricos e inclinação de bandas ("band bending") e, embora as formas de linha para super-redes sejam complicadas devido a efeitos que não ocorrem no "bulk"[35], resultados satisfatórios têm sido obtidos pelo ajuste com as formas de linha previstas por Aspnes [34].

Diversos trabalhos em super-redes, múltiplos poços quânticos e heteroestruturas têm sido reportados na literatura [30-33, 41-42]. W. Zhou et al. [43] realizaram um estudo de fotorefletância em amostras de GaAs com dopagem δ de Si, onde analisam efeitos de temperatura e campo magnético na estrutura eletrônica do

gás bidimensional formado no plano de dopantes. Nosso interesse consiste no uso da Fotorefletância para determinar os campos elétricos em super-redes δ-Si:GaAs.

A modulação do campo elétrico é feita por um feixe laser incidente cuja intensidade é modulada por um "chopper" e está baseada no efeito fotovoltaico que diminui a barreira de potencial em alguma interface do material (ar-semicondutor, buffer-substrato, etc.). A figura 4.1 ilustra este mecanismo para a interface ar-semicondutor. Como vimos no capítulo 1, na superfície de uma amostra uniformemente dopada tipo n (tipo p), as bandas de energia são entortadas para cima (para baixo) de uma quantidade ϕ_s, onde esta é a altura da barreira de potencial. Os elétrons e buracos fotogerados são acelerados pelo campo elétrico e produzem uma diferença de potencial $\Delta\phi$ através da interface, este fato vai diminuir o potencial já existente. A fotorefletância consiste, então, na modulação da refletância pela injeção de pares elétron-buraco produzidos opticamente. As mudanças introduzidas pela modulação são pequenas, de forma que os espectros obtidos podem ser relacionados a derivadas dos espectros não modulados.

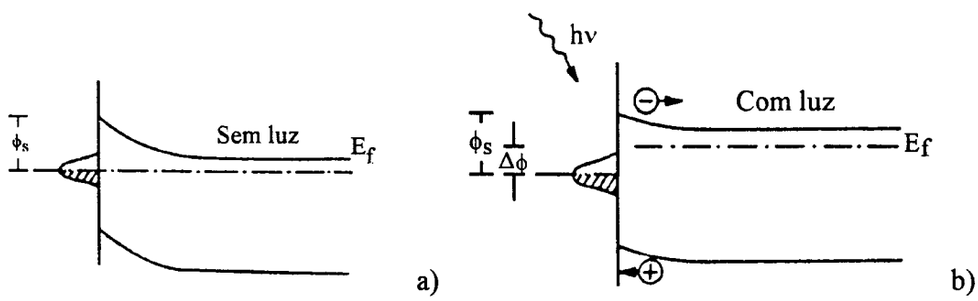


Figura 4.1. Efeito Fotovoltaico na interface ar/semicondutor, em uma amostra tipo n. A diferença de potencial fotogerada diminui a barreira de potencial de uma quantidade $\Delta\phi$. A barreira volta a sua situação inicial depois de cessada a incidência de luz.

Neste capítulo, faremos um estudo dos campos elétricos em super-redes δ-Si:GaAs.

4.2 Considerações Teóricas

Conforme vimos no Capítulo 1, a constante dielétrica é a resposta de um meio a uma onda eletromagnética incidente de energia $\hbar\omega$, cujo campo elétrico pode ser tratado como uma perturbação. Se uma modulação com um segundo campo elétrico for aplicada, ocorrerão variações na função dielétrica, e consequentemente na refletividade do material. Estas variações podem ser calculadas através da diferenciação da equação de Fresnel [36].

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha_1 \Delta\varepsilon_1 + \beta_1 \Delta\varepsilon_2 \tag{4.1}$$

onde $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, é a função dielétrica complexa; α_1 e β_1 são os coeficientes de Serafim [36], os quais dependem do material e da energia do fóton incidente. Para os semicondutores em geral, pode-se mostrar que para fótons com energia próxima ao "gap", $\beta_1 << \alpha_1$ [36], de forma que temos para a equação 4.1.

$$\frac{\Delta R}{R} = \alpha_1 \Delta\varepsilon_1 \tag{4.2}$$

deste modo, a modulação na refletividade está ligada apenas com a mudança na parte real da constante dielétrica do semicondutor[1]. Deve-se então relacionar as mudanças em ε_1 com o coeficiente de absorção. Isto é feito através das Relações de Kramers-Kronig (RKK), que estabelecem um vínculo entre ε_1 e ε_2, onde ε_2 é diretamente ligado ao coeficiente de absorção α.

[1] Nesta região de comprimentos de onda, o coeficiente de extinção é muito menor que o índice de refração, e a refletância fica determinada basicamente pelo índice de refração.

Na ausência de um campo elétrico, o elétron está sob a ação de um potencial constante e suas autofunções são ondas planas delocalizadas (semicondutor "bulk"), como mostra a figura 4.2a. Nestes casos, as transições óticas são permitidas apenas para energias maiores ou iguais ao "gap" de energia. A presença do campo elétrico entorta as bandas de energia (figura 4.2b) e a penetração das funções de onda dentro do "gap" permite a absorção de fótons com energia menor que Eg, caracterizando o efeito Franz-Keldysh [10].

Da definição do coeficiente de absorção temos que:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2}{nc\omega} \sum_{CVK} \left| \langle \psi_{CK} | \hat{e}.\vec{p} | \psi_{VK} \rangle \right|^2 \delta(\omega_{CV} - \omega) \qquad (4.3)$$

onde n é o índice de refração, c é a velocidade da luz, $\vec{p}$ é o momento do elétron, ψ_{CK} e ψ_{VK} são as funções de onda eletrônica nas bandas de condução e valência respectivamente, ê e ω são a polarização e a frequência da luz incidente. Estas funções de onda são obtidas através da solução da equação de Schroedinger de uma partícula carregada sujeita a um campo elétrico constante. Na aproximação de elétrons independentes, o efeito do campo elétrico sobre um dado pacote de onda é acelerá-lo pela sua banda. Para campos intermediários, onde $eFa_0 \ll Eg$ (sendo a_0 a constante de rede), a aceleração produzida não é suficiente para compensar o espalhamento devido às colisões, deste modo, o tempo entre colisões é menor que o tempo necessário para o pacote se afastar razoavelmente do ponto crítico. Este fato restringe o pacote de onda ao centro da zona de Brillouin e podemos utilizar a aproximação de massa efetiva para descrevê-lo. A figura 4.3 ilustra esta situação para um semicondutor de "gap" direto como o GaAs. A energia potencial neste campo

homogêneo será: U=-eFx, onde F é o módulo do campo elétrico, a equação de Schroedinger fica igual a:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E + eFx)\psi = 0 \tag{4.4}$$

fazendo a mudança de variável:

$$\xi = \left(\frac{E}{eF} + x\right)\left(\frac{2meF}{\hbar^2}\right)^{1/3} \tag{4.5}$$

a equação (4.4) toma a forma:

$$\psi'' + \xi\psi = 0 \tag{4.6}$$

esta equação não contém o parâmetro energia, portanto, encontrando uma solução para a equação (4.6), acharemos as autofunções para valores arbitrários de energia.

A solução da equação (4.6)[2] é finita para qualquer x e tem a forma:

$$\psi(\xi) = A\phi(-\xi) \qquad \text{onde } \phi(-\xi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \cos(\tfrac{1}{3}u^3 + u\xi)du$$

são as funções de Airy e têm a seguinte forma assintótica:

$$\varphi(\xi) = \xi^{-1/4} sin\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) \tag{4.7}$$

ficamos então com a seguinte função de onda:

$$\psi(\xi) = A\xi^{-1/4} sin\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right) \tag{4.8}$$

substituindo o valor de ξ, temos:

$$\psi(x) = A\xi^{-1/4} \sin\left[\frac{2}{3}\left(\frac{2m(E - eFx)}{\hbar^2 e^2 F^2}\right)^{1/3} + \frac{\pi}{4}\right] \tag{4.9}$$

---

[2] Esta solução está indicada por L.D.Landau and E.M.Lifshitz *in Quantum Mechanics - Non Relativistic Theory* - Pergamon Press Ed., 3a. ed., pp 650 - 651, 1977.

As funções de Airy são oscilações amortecidas e possuem a característica de o período de suas oscilações ser diretamente proporcional ao campo elétrico. O coeficiente de absorção calculado com estas funções de onda fica igual a:

$$\alpha(\vec{F}) = C_I \int_{-\infty}^{\infty} Ai^2\left(\frac{-2m\hbar\varepsilon}{\hbar e^2 F^2}\right)\delta(E_g + E - \hbar\omega)d\varepsilon \qquad (4.10)$$

onde Ai (ξ) é a função de Airy do argumento ξ; a diferença de energia entre os níveis inicial e final é $E_g + E$, sendo E_g a energia do "gap", e E a auto energia do elétron. A modulação do coeficiente de absorção será dada pelo cálculo de:

$$\Delta\alpha(\vec{F}) = \alpha(\vec{F} + \Delta\vec{F}) - \alpha(\vec{F}) \qquad (4.11)$$

nos pontos M_0, M_1, M_2 e M_3. Para isto é necessário resolver a integral (4.10)

O coeficiente de absorção depende da energia e é proporcional à probabilidade de encontrar-mos um par elétron-buraco na mesma posição (r = 0), neste caso $\alpha(F) \propto |\Psi(0)|^2$. O que ocorre na realidade é a interferência das funções de onda dos elétrons e buracos, de tal forma que o intervalo entre os máximos e mínimos resultantes é proporcional ao campo elétrico. Estas oscilações são conhecidas como Oscilações Franz-Keldysh (FKO). A figura 4.4a mostra o coeficiente de absorção para a absorção não modulada. O efeito da absorção modulada é de retirar o "background" através da diferenciação do espectro de absorção em relação ao espectro não modulado. Note-se que as oscilações Franz-Keldyh são bem mais evidentes na absorção modulada (figura 4.4b), esta intensificação constitui-se numa das principais vantagens da espectroscopia de modulação.

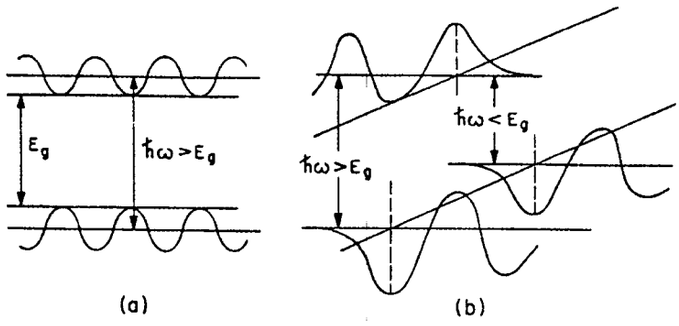


Figura 4.2.Bandas de valência e condução e funções de onda do elétron em um semicondutor a) na ausência de campo elétrico e b) na presença de campo elétrico

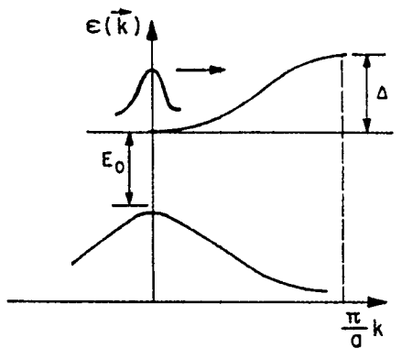


Figura 4.3 Bandas de condução e valência dentro da primeira zona de Brillouin para um semicondutor de "gap" direto. Δ é a dispersão da banda de condução. O campo elétrico acelera o pacote de onda em direção à borda da zona, porém para campos baixos o pacote fica restrito ao centro da ZB.

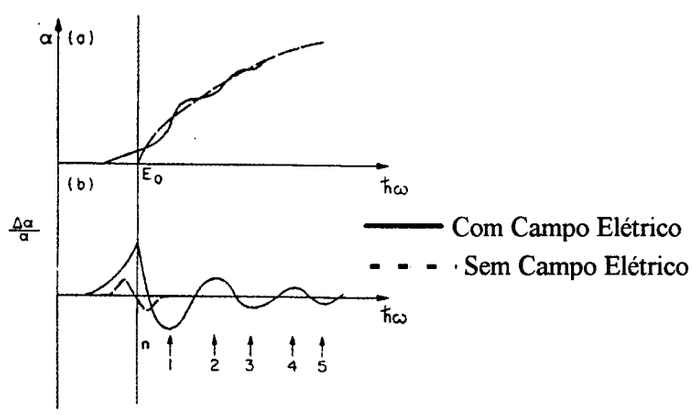


Figura 4.4. (a) Coeficiente de absorção. (b) Absorção modulada, para um semicondutor de "gap" direto.

O tratamento quantitativo da modulação da refletância ΔR/R foi feito por Aspnes [34] e pode também ser encontrado num grande número de revisões [37-40]. A expressão assintótica para ΔR/R na aproximação de campos intermediários é:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{C}{E - E_g} \exp\left[-\Gamma \frac{E - E_g}{(\hbar\Omega)^{3/2}}\right] \cos\left[\theta + \frac{2}{3}\left(\frac{E - E_g}{\hbar\Omega}\right)^{3/2}\right] \tag{4.13}$$

onde C é uma constante, E é a energia do fóton incidente, $\theta = -\pi/4(d-1)$ é um fator de fase que depende da dimensionalidade d do ponto crítico; $(\hbar\Omega)^3 = e^2F^2\hbar^2 / 8\mu^*$ é a energia eletro-óptica, com μ sendo a massa efetiva do par elétron-buraco. No caso do gap E_0 do GaAs, o ponto crítico é do tipo M_0 e tem dimensionalidade d=3.

A equação (4.9) mostra que a variação de refletância apresenta um caráter oscilatório com amplitude exponencialmente amortecida em função da energia. Em cada extremo das oscilações temos

$$n\pi = \frac{2}{3}\left[(E_n - E_g) / \hbar\Omega\right]^{3/2} + \theta \tag{4.14}$$

onde n é a ordem da oscilação e E_n é a energia no ponto mínimo ou máximo. Esta última expressão tem a vantagem do ajuste linear, cujo coeficiente angular fornece diretamente o valor do campo elétrico $\vec{F}$.

4.3 Método Experimental

O experimento de fotorefletância foi montado em nosso laboratório durante o desenvolvimento do presente trabalho. Um esquema da montagem experimental é mostrado na figura 4.5.

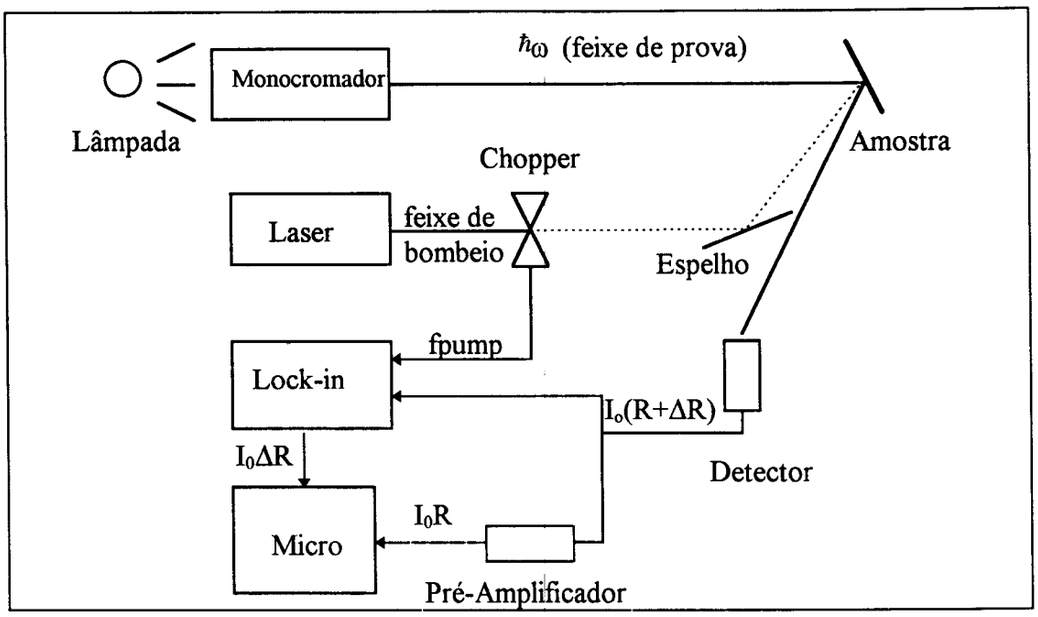


Figura 4.5: Montagem experimental da fotorefletância.

A fonte de luz é uma lâmpada de Tungstênio, cuja saída é filtrada por um monocromador Thermo Jarrell Ash modelo 82497 com grade de 1200 linhas/mm. O feixe de intensidade Io e energia $\hbar\omega$ é focalizado na amostra enquanto que a luz refletida IoR (onde R é a refletância) é focalizada no detetor . A modulação do campo elétrico é obtida usando um laser (Argônio ou He-Ne) e um chopper modelo SR 540 rotacionando numa certa frequência fpump. O sinal de saída do detetor de Silício é conectado a um lock-in sincronizado com o chopper, de forma que o sinal aquisicionado é IoΔR=Io(R+ΔR)- IoR, com ΔR sendo a variação na refletância da amostra devido à incidência do laser. Para eliminar o sinal de "background" Io , o termo Io R também é armazenado de forma que o que se obtém experimentalmente é:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{I_0(R+\Delta R) - I_0 R}{I_0 R} \qquad (4.15)$$

A aquisição do espectro de ΔR/R em função da energia do fóton incidente é completamente automatizada. Um programa de computador escrito em QuickBasic controla um motor de passo que ajusta a posição do monocromador, faz a leitura do sinal vindo do lock-in, lê o valor de IoR e faz a divisão indicada na eq. (4.15). Os detalhes da placa de aquisição e do programa de controle do experimento encontram-se no Apêndice B. A região de energia de nosso experimento está em torno do gap fundamental Eo do GaAs puro.

Um problema muito comum em experimentos de fotorefletância é o sinal espúrio que atinge o detetor, derivado da luminescência provocada, por exemplo, pelo feixe de prova ou pela luz do feixe de modulação sendo refletida no detetor. Uma forma de eliminar este sinal indesejável é o uso de dois lock-in em série (Apêndice C).

4.4 Resultados

4.4.1 Campos Elétricos

A figura 4.6 apresenta os espectros de Fotorefletância das três amostras, feitos à temperatura ambiente, usando a montagem da figura 4.5. As amostras #1 e #2 apresentam dois conjuntos de FKO, um de período curto, próximo ao "gap" (baixo campo) e outro de período longo (alto campo). A amostra #3 apresenta um conjunto de FKO bem comportado.

Os portadores responsáveis pela modulação dos dois campos elétricos existentes nas amostras #1 e #2, respondem de maneira diferente ao feixe de

bombeio[46]. Como resultado é possível suprimir uma das contribuições para o sinal de Fotorefletância, sintonizando corretamente a fase de referência do lock-in de modo a eliminar completamente um dos sinais[45].

Os espectros da figura 4.7 mostram este resultado para a amostra #2. A diferença entre as fases dos sinais, neste caso, é de 5.5^0 o que indica que os tempos de resposta são próximos. O espectro em fase reconstruído é obtido pela soma dos espectros com os sinais separados. Para a amostra #1 (figura 4.8), não foi possível isolar o sinal do campo devido às oscilações rápidas. As figuras 4.8a e 4.8b apresentam os gráficos de $(En-Eg)^{3/2}$ em função de n, e os valores do campo elétrico referentes às oscilações rápidas e lentas de cada amostra. As oscilações lentas são facilmente identificadas com o campo da superfície já medido indiretamente no capítulo 3, pelo uso da espectroscopia Raman. A tabela 4.1 contém os valores dos campos da superfície medidos por Fotorefletância e os calculados no capítulo 3 (espectroscopia Raman). Note que os valores não possuem grandes discrepâncias entre si. As oscilações de período curto apresentam aproximadamente o mesmo valor de campo de $0.4x10^7$ V/m para ambas as amostras[3] #1 e #2 (figura 4.9a). Supomos então que este campo venha de uma região da amostra que não é o corpo da super-rede, pois ele não sofre influência do espaçamento entre as camadas delta (período da super-rede). Michael Sydor et al.[46], propuseram a existência de um campo não uniforme no "cap layer" de amostras tipo SIN^+ e delta dopada[4], esta não uniformidade do campo causaria uma região de campo baixo, ou seja, de oscilações rápidas, nos espectros de fotorefletância deste tipo de amostra. Fizemos então, um estudo da

[3] O fato do campo elétrico destas oscilações rápidas ser próximo do campo da amostra #3 sugere que estes dois campos estejam misturados no espectro de fotorefletância da mesma.
[4] As amostras SIN^+ (Superfície-Intrínseco-dopado tipo n) são compostas por um "cap-layer" não dopado separado do substrato por uma região fortemente dopada tipo n.

influência do comprimento de penetração da luz de modulação nestas duas amostras (figuras 4.10 e 4.11) e verificamos que, para a luz com alto coeficiente de absorção, como a linha de 363.8nm do laser de Argônio, com comprimento de penetração de 143 Å, a intensidade relativa das duas oscilações muda drasticamente. Isto revela que as oscilações rápidas originam-se numa região mais interna da amostra, porém descarta a possibilidade de Sydor, pois mesmo a luz de modulação com penetração de 143 Å, deveria provar toda a região do "cap layer" destas amostras (100 Å e 200 Å). Podemos assim supor, que estas oscilações de período curto tenham sua origem numa região mais interna das amostras. A alternativa mais provável é a interface heteroestrutura/"buffer". A figura 4.12 mostra a representação da junção PN formada nesta interface. Usando as expressões (1.11) a (1.13), o valor do campo elétrico medido para a interface heteroestrutura/"buffer" para as nossas amostras e a concentração 3D da amostra, dada por $N^{3d} = N^{2d}/L$ a qual é da ordem de 10^{18} cm^{-3}, podemos inferir uma concentração residual de aceitadores no "buffer" de aproximadamente $7.5x10^{15}$ cm^{-3}. Este valor é aceitável para uma dopagem não intencional. Com estes valores podemos calcular a profundidade da região de depleção[5] (W), e a altura da barreira na junção (ϕ_s). A altura da barreira na junção fica em torno de 1.3 V, o que está em boa concordância com os valores medidos através do efeito foto-voltaico, como será visto na próxima seção, A tabela 4.2 contém os campos medidos para a interface heteroestrutura/"buffer" das amostras #1 e #2.

[5] Como N^{3d} é muito maior que N_A podemos considerar que a camada de depleção se localiza toda no lado do "buffer".

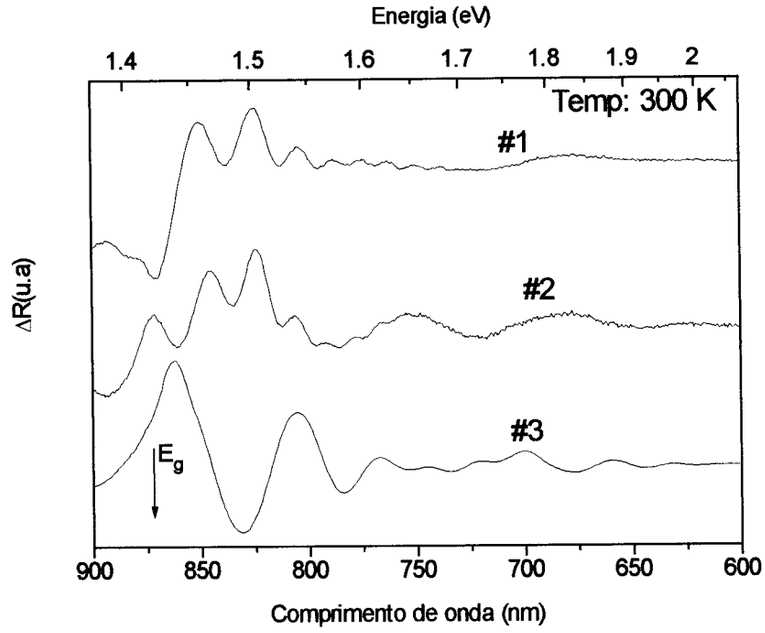


Figura 4.6. Espectros de Fotorefletância das três amostras. O feixe de modulação foi a linha de 514.5 nm de um laser de Ar. Observamos dois conjuntos de FKO nas amostras #1 e #2.

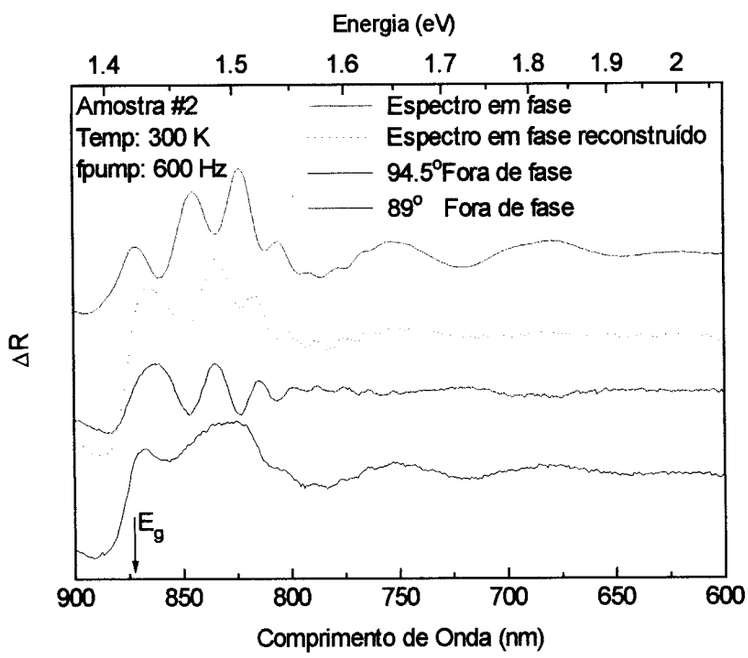


Figura 4.7. Separação dos sinais da superfície e do "buffer" através da fase do lock-in. A diferença de fase encontrada entre os dois sinais foi de 5.5°. O espectro em fase mostra os dois conjuntos de FKO. Os espectros 94.5^0 e 89^0 fora de fase mostram as oscilações rápidas e lentas respectivamente.

IFSC-U ... TECA E

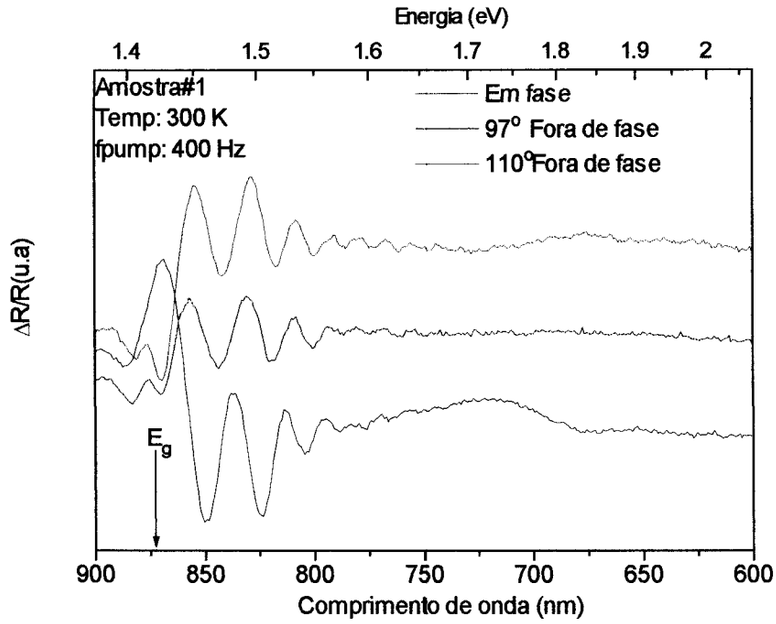


Figura 4.8. Separação dos sinais através da fase do lock-in para a amostra #1. Não foi possível isolar o sinal da superfície nesta amostra. O espectro 97^0 fora de fase mostra apenas as oscilações rápidas e o espectro 110^0 fora de fase já está invertido em relação ao sinal em fase.

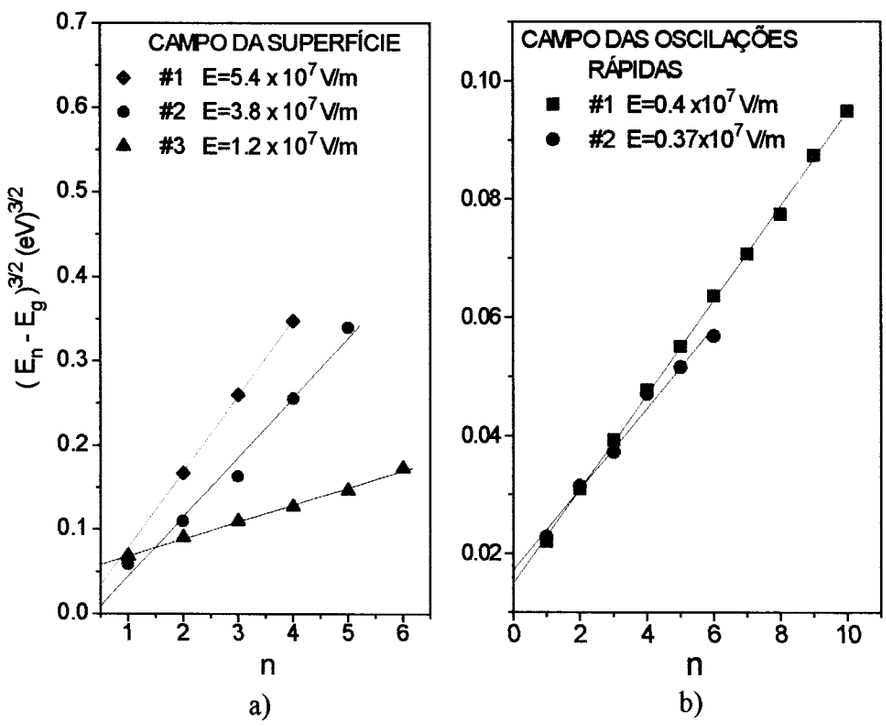


Figura 4.9. Gráfico de $(E_n - E_g)^{3/2}$ em função do índice n para as medidas de fotorefletância das amostras. Em 4.8 a) temos o campo da superfície as amostras e em 4.8 b) temos o campo da interface amostra/'buffer".

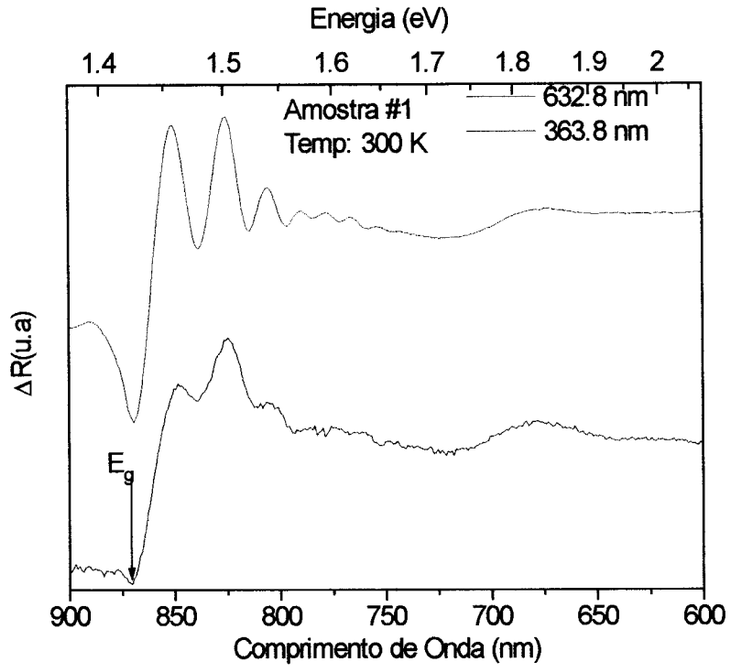


Figura 4.10. Comparação dos espectros de fotorefletância modulados com laser em 632.8 nm e 363.8 nm na amostra #1. Note que as oscilações rápidas, as quais estão próximas ao "gap", perdem intensidade quando comparadas com as oscilações lentas.

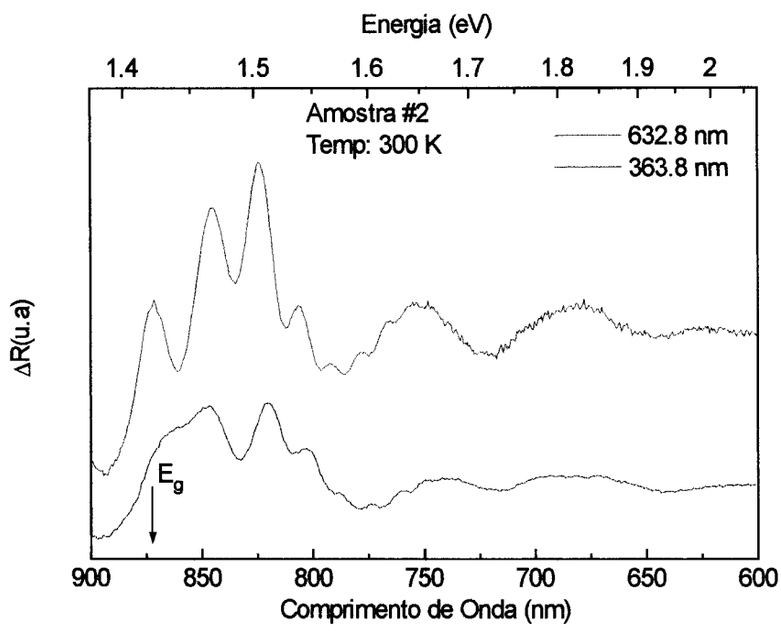


Figura 4.11. Comparação dos espectros de fotorefletância modulados com laser em 632.8 nm e 363.8 nm. O comportamento é similar ao da figura 4.9

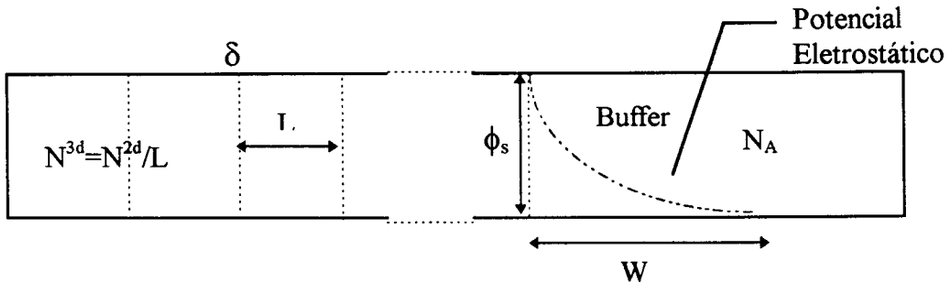


Figura 4.12. Esquema da junção PN formada na interface heteroestrutura/"buffer". W é a largura da camada de depleção, L é o período da super-rede, ϕ_s é a altura da barreira na junção, N_A é a concentração residual de aceitadores no "buffer" e N^{3d} é a concentração 3D de doadores na amostra. Como N_A é muito menor que N^{3d}, podemos considerar que $x_n=0$ e $x_p=W$.

Tabela 4.1. Valores de campo elétrico na superfície para as três amostras.

Amostra	Campo da Superfície (FR)	Campo da Superfície (Nominal)
#1	$5.4\text{x}10^7$ V/m	$6\text{x}10^7$ V/m
#2	$3.8\text{x}10^7$ V/m	$3\text{x}10^7$ V/m
#3	$1.2\text{x}10^7$ V/m	$1.2\text{x}10^7$ V/m

Tabela 4.2. Campo da interface heteroestrutura/"buffer" para as amostras #1 e #2.

Amostra	Campo da interface heteroestrutura/"buffer"
#1	$0.4\text{x}10^6$ V/m
#2	$0.37\text{x}10^6$ V/m

O valor da fase de referência para a qual um dado sinal desaparece (sinal em quadratura) dá o valor do tempo de resposta do mesmo através da expressão[47]

$$\phi_{ref} = \arctan\left(\frac{1}{2\pi\Omega_m\tau}\right) \tag{4.16}$$

onde Ω_m é a frequência de referência (chopper) e τ é o tempo resposta do sinal. A tabela 4.3 apresenta os valores da fase do sinal em quadratura, extraídas das figuras

4.7 e 4.8, e dos tempos de resposta para o campo da superfície das amostras #1 e #2. Os valores de tempo encontrados concordam com medidas diretas destes sinais, feitas em nosso laboratório, utilizando um modulador acusto-óptico e um box-car.

Tabela 4.3. Valores da fase em quadratura e do tempo de resposta dos portadores do campo da superfície das amostras #1 e #2.

Amostra	Frequência (Hz)	Fase em Quadratura	Tempo de Resposta (μs)
#1	400	97°	42
#2	600	94.5°	21

4.4.2 Efeito Fotovoltaico

O mecanismo da fotorefletância está fundamentado no efeito fotovoltaico, o qual consiste na variação da barreira de potencial de alguma interface do semicondutor através da injeção fotoinduzida de pares elétron-buraco na mesma. Como a principal contribuição para o campo elétrico vem dos portadores que estão na camada de depleção, a intensidade do efeito depende da inclinação das bandas e da largura da camada de depleção. Os elétrons e buracos fotogerados são acelerados em direções opostas pelo campo elétrico na camada de depleção e produzem uma diminuição na barreira de potencial original ϕ_s, de modo que o potencial medido ϕ_m é igual a:

$$\phi_m = \phi_s - \Delta\phi \tag{4.17}$$

Considerando que neste sistema o principal mecanismo de transporte de portadores seja devido à emissão termoiônica, pode-se mostrar que[48]:

$$\phi_m = \phi_s(T) - \frac{kT}{q} ln\left[\frac{J_{pc}}{J_o(T)} + 1\right] \tag{4.18}$$

onde:

$$J_{pc} = qP_m\gamma(1-R)/\hbar\omega \tag{4.19}$$

$$J_0(T) = A^*T^2 exp\left[\frac{-q\phi_s(T)}{kT}\right] \tag{4.20}$$

$$A^* = m^*qk^2/2\pi^2\hbar^2 \tag{4.21}$$

J_{pc} é a densidade de corrente fotoinduzida, $J_o(T)$ é a densidade de corrente de saturação, γ é a eficiência quântica, R é a refletividade na superfície, $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente e A* é a constante de Richardson modificada.

Numa tentativa de eliminar os campos elétricos da superfície e da interface heteroestrutura/"buffer", fizemos medidas de Fotorefletância variando a intensidade do feixe de prova desde $\approx$ 2 $\mu W/cm^2$ até $\approx$ 1000 $\mu W/cm^2$. As figuras 4.13 a 4.15 apresentam os espectros de fotorefletância a alta e baixa intensidade do feixe de prova para as três amostras, bem como os gráficos de $(E_n-E_g)^{3/2}$ em função de n. Nestes espectros, observamos uma diminuição do período das FKO, consequentemente do campo elétrico associado à interface heteroestrutura/"buffer" (amostras #1 e #2) e à superfície (amostra #3) à medida que a intensidade do feixe de prova é aumentada, porém esta tendência atinge uma saturação quando a intensidade do feixe de prova é de aproximadamente 400 $\mu W/cm^2$. A variação de campo observada foi da ordem de 30%, logo, não conseguimos eliminar completamente o campo elétrico em nenhuma

das amostras. O campo da superfície nas amostras #1 e #2, não sofreu nenhuma mudança perceptível em seu valor, atribuímos isto ao fato de o campo da superfície destas amostras ser maior, necessitando de mais intensidade do feixe de prova, além disso, existe o efeito da saturação da fotovoltagem.

O campo da interface heteroestrutura/"buffer" é não homogêneo (capítulo 1) e tem a seguinte relação com a altura da barreira:

$$F = \sqrt{\frac{2\phi_s N_A e}{\varepsilon\varepsilon_0}} \tag{4.18}$$

O campo da amostra #3 possui relação linear com a altura da barreira (Capítulo1), $F = \phi_s / d$, onde d é a largura da camada de depleção de cargas. Podemos então graficar a altura da barreira em função da intensidade do feixe de prova e fazer um ajuste com a expresão (4.18) para encontrar o valor da barreira no escuro.

As figuras 4.16 a 4.18 apresentam tais resultados. Os valores de ϕ_s são obtidos pela extrapolação da curva à intensidade zero (barreira no escuro) e estão em bom acordo com os valores da barreira calculados para a interface heteroestrutura/"buffer" (amostras #1 e #2) e com o "pinning" do nível de Fermi na superfície (amostra #3). A tabela 4.4 contém os valores das intensidades máxima (I1) e mínima (I2) , os campos medidos com intensidade máxima (C1) e com intensidade mínima (C2) e a variação entre os campos máximos e mínimos para cada amostra.

Com o objetivo de conseguir uma maior variação no valor do campo elétrico, fizemos medidas de fotorefletância iluminando a amostra com um terceiro feixe de laser CW, porém mesmo neste caso não obtivemos mudanças maiores do que as já observadas.

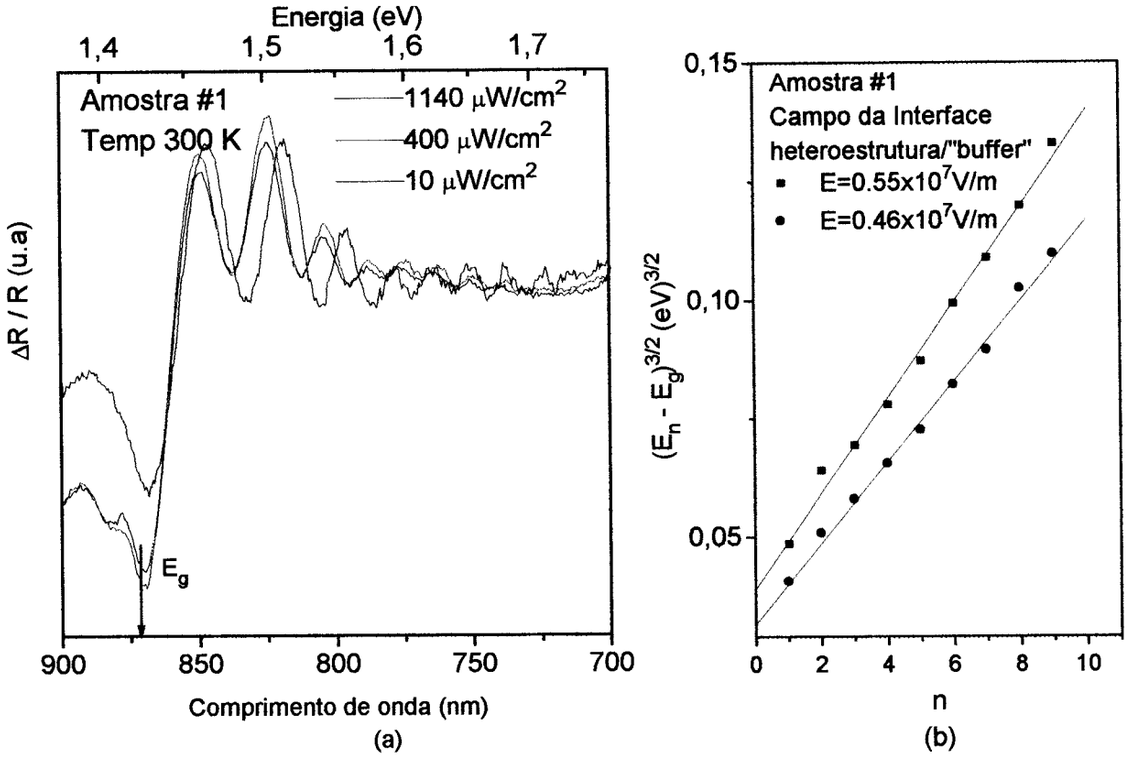


Figura 4.13a) Espectros de Fotorefletância da amostra #1 com diferentes intensidades do feixe de prova. 4.13b) Ajuste linear dos campos referentes aos espectros ao lado. Observe que a 400 μW / cm ^{2} o campo elétrico atinge a saturação.

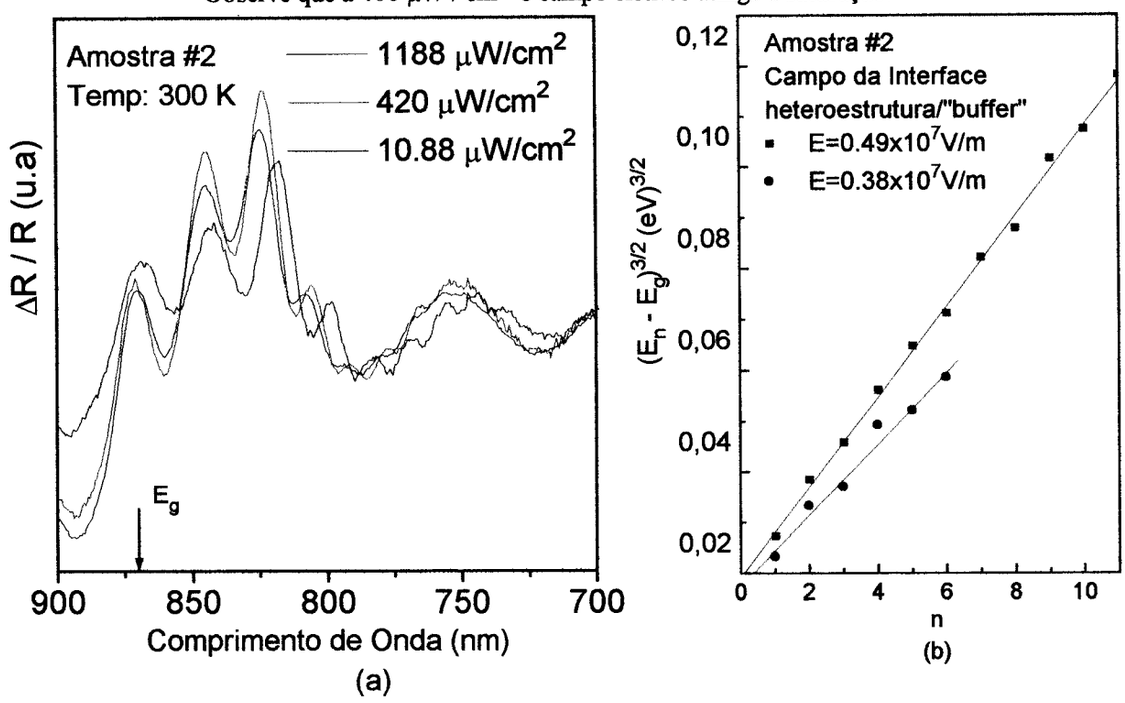
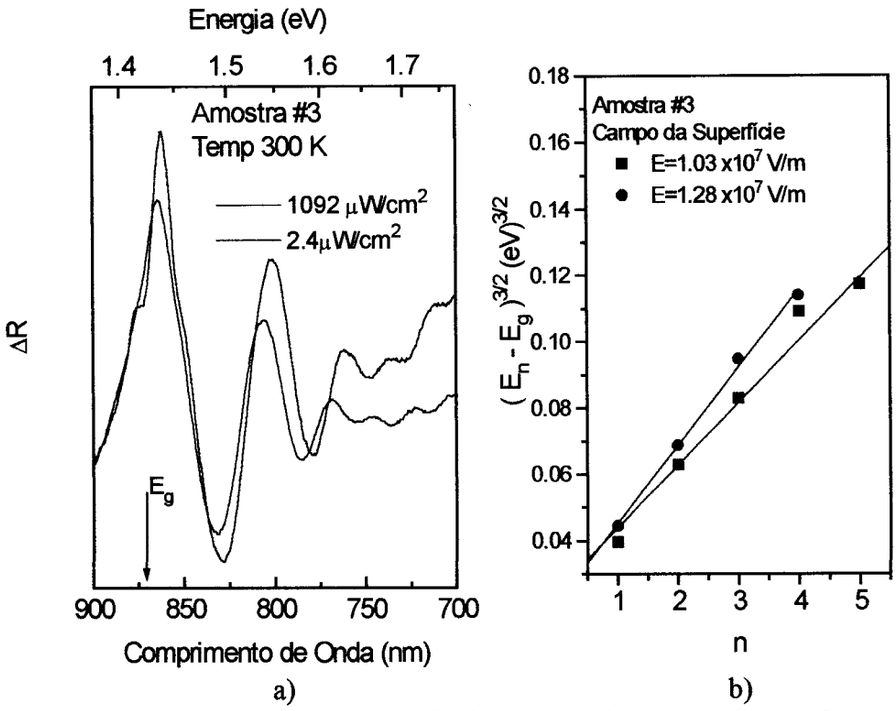


Figura 4.13a) Espectros de Fotorefletância da amostra #2 com diferentes intensidades do feixe de prova. 4.13b) Ajuste linear dos campos referentes aos espectros ao lado. Observe que a 400 μW / cm ^{2} o campo elétrico atinge a saturação.



a) b)

Figura 4.15a) Espectros de Fotorefletância da amostra #3 mostrando a variação do período das FKO como função da intensidade do feixe de prova. 4.15b) Gráficos de $(E_n - E_g)^{3/2}$ X n para os espectros ao lado.

Tabela 4.4. Variação entre o maior e o menor campo elétrico.

Amostra	I1* (μW/cm^2)	I2* (μW/cm^2)	C1 x10^7 V/m	C2 x10^7 V/m	Variação (%)
#1	1188	10.88	0.38	0.49	29%
#2	1140	10	0.46	0.55	20%
#3	1092	2.4	1.03	1.28	25%

* I1 e I2 são as intensidades máxima e mínima da luz da lâmpada.

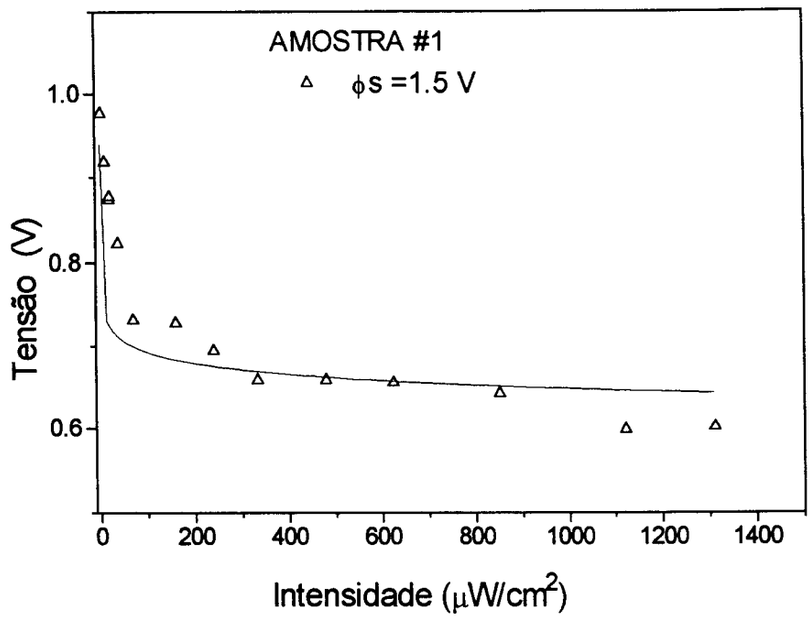


Figura 4.16. Gráfico da altura da barreira em função da intensidade do feixe de prova. O valor obtido para ϕ_s (altura da barreira no escuro) está em bom acordo com o valor esperado, calculado a partir da expressão 4.18. Note a que a barreira atinge um valor de saturação quando a intensidade passa de aproximadamente 400 $\mu W/cm^2$

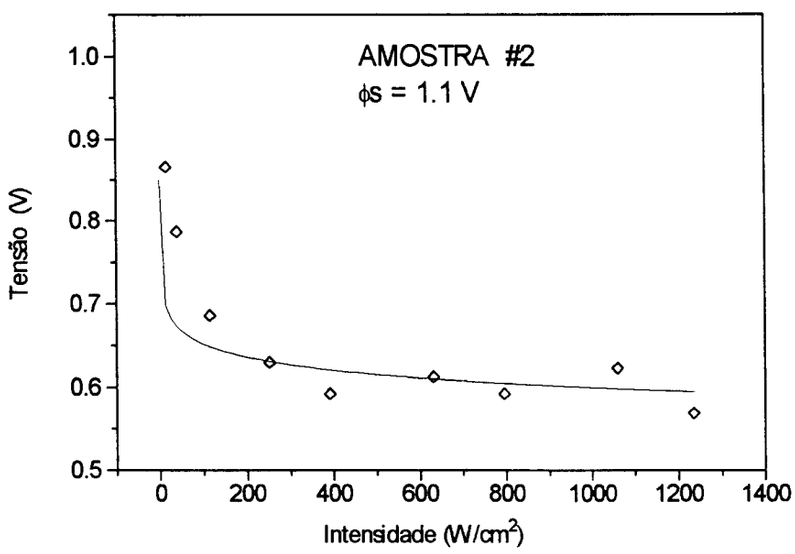


Figura 4.17 Gráfico da altura da barreira de potencial na interface heteroestrutura/"buffer" em função da intensidade do feixe de prova. A saturação da barreira é alcançada na mesma região de intensidade.

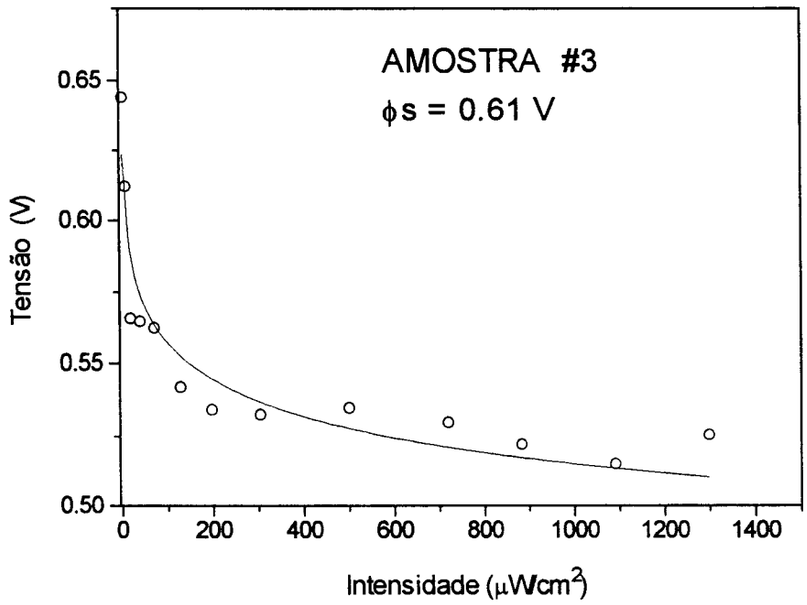


Figura 4.18. Gráfico da altura da barreira de potencial na superfície em função da intensidade do feixe de prova. O valor de ϕ_s obtido está em bom acordo com o "pinning" do nível de Fermi na superfície.

Nas figuras 4.16 a 4.18, notamos que a barreira de potencial, tanto na superfície quanto na interface heteroestrutura/"buffer" atinge um valor de saturação para intensidades acima de 400 $\mu W/cm^2$.

4.4.3 Fotorefletância a baixa Temperatura

Diversos trabalhos mostram que o campo elétrico devido à camada de depleção diminui com a queda da temperatura [43]. Este efeito é atribuído à influência da temperatura na taxa de retorno dos elétrons para a superfície. Um fóton incidente (do laser de modulação) gera um par elétron buraco, o elétron é acelerado para

dentro do semicondutor e o buraco aniquila um elétron da superfície. À baixa temperatura (4 K), os elétrons não conseguem retornar à superfície, as bandas de energia voltam a condição de "flatband" e não ocorrem FKO. Conforme a temperatura aumenta, a transferência térmica de elétrons é ativada e o campo reaparece.

Com o objetivo de aumentar a variação do campo elétrico da superfície da amostra #3 em função da potência da lâmpada, repetimos as medidas anteriores à temperatura de 150 K. Nesta temperatura os efeitos da luminescência são muito mais evidentes, sendo necessário modificar a montagem de Fotorefletância de modo a eliminar o sinal espúrio da luminescência. A montagem utilizada foi baseada no trabalho de Pamplona et al. [49] e encontra-se em detalhes no Apêndice C.

A figura 4.19 mostra os espectros de Fotorefletância à 150 K, com a mais alta e a mais baixa intensidade do feixe de prova e o ajuste linear das FKO juntamente com os valores dos campos elétricos. A variação máxima obtida foi de 26%. O gráfico da altura da barreira em função da potência e o ajuste com a expressão 4.18 encontram-se na figura 4.20.

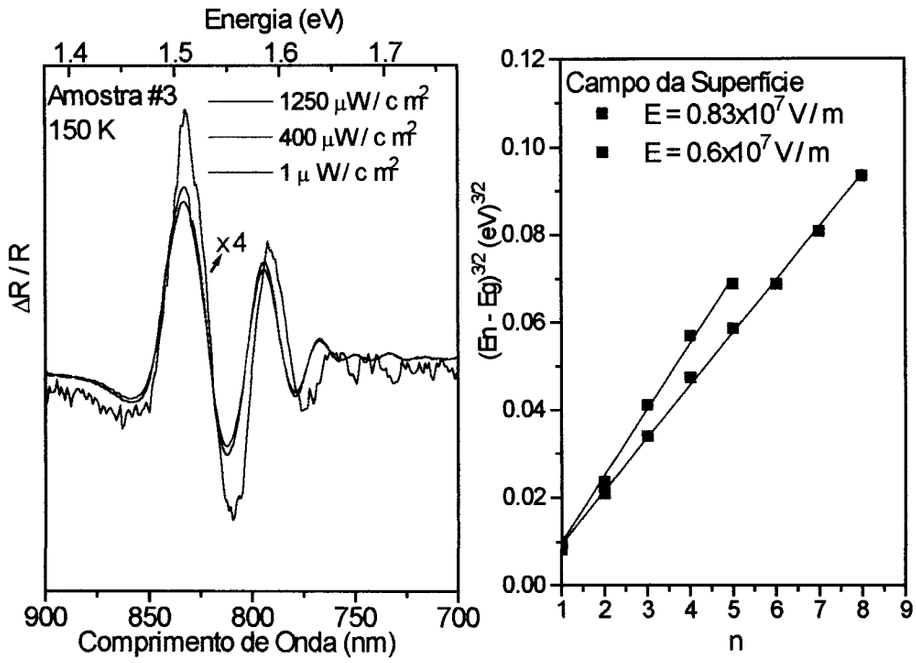


Figura 4.19. Espectros Fotorefletância a 150 K da amostra #3 para os dois extremos de intensidade do feixe de prova. A variação de campo observada foi a mesma que à temperatura ambiente. Observe que a utilização dos dois Lock-in em série elimina completamente o sinal de lumininescência na medida.

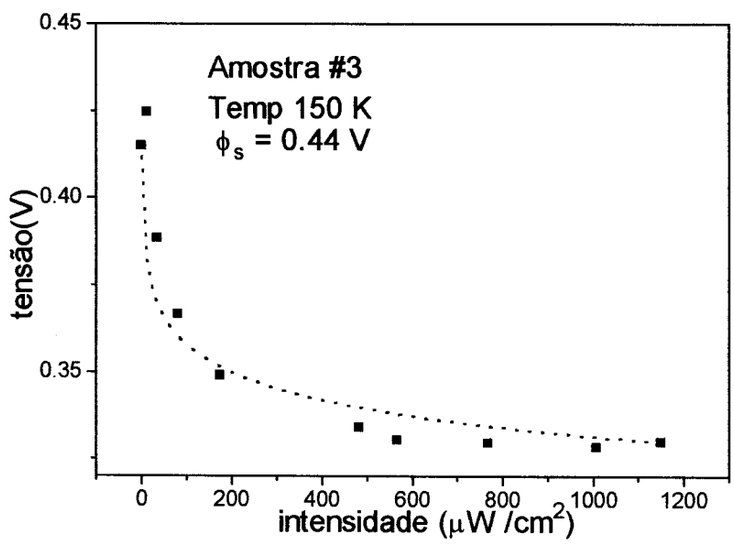


Figura 4.20. Gráfico da altura da barreira a 150 K em função da intensidade do feixe de prova para a amostra #3, juntamente com o "pinning" do nível de Fermi.

Neste capítulo pudemos comprovar que existem duas regiões de campo elétrico nas amostras #1 e #2. Estes sinais puderam ser separados através da sintonia correta da fase do lock-in e os campos medidos foram identficados como campos da superfície e da interface heteroestrutura/"buffer".

O valor medido do campo elétrico da interface heteroestrutura/"buffer" está em excelente acordo com o valor calculado para o mesmo. O campo da superfície medido por fotorefletância apresenta uma discordância máxima de 25% em relação ao campo calculado utilizando os valores da depleção (d) medidos por espectroscopia Raman.

As tentativas de eliminar o campo elétrico através do efeito fotovoltaico foram frustradas sendo observadas somente reduções de no máximo 30%.

CAPÍTULO 5 - Conclusões

Neste trabalho, usamos as técnicas de Fotoluminescência, Espectroscopia Raman e Fotorefletância no estudo dos campos elétricos embutidos em três Super-Redes δ-Si:GaAs a saber: amostras #1, #2 e #3, com valores nominais de período de 100, 200 e 500 Å respectivamente.

Através das medidas de Fotoluminescência apresentadas no capítulo 1, verificamos o caráter quasi-tridimensional das duas amostras de período mais curto. Na amostra número #3, de período mais longo, foi observada a linha de emissão do Carbono e a réplica de fônon. As transições entre as minibandas 2D e a minibanda de valência não foram observadas.

A partir das medidas de espectroscopia Raman, verificamos que o primeiro poço delta das três amostras foi completamente depletado de elétrons. Deste modo, podemos considerar que a região das amostras que contribui para o campo elétrico da superfície é formada pelo próprio "cap-layer" das amostras. Com este conhecimento, pudemos calcular o campo elétrico da superfície utilizando o modelo do capacitor paralelo e o "pinning" do nível de Fermi. Estes resultados foram comparados com os valores de campo elétrico da superfície, calculados através do ajuste linear das energias dos pontos máximos e mínimos das FKO verificadas nas medidas de

Fotorefletância. O desacordo máximo obtido foi da ordem de 25% para a amostra #1. Além do campo da superfície, as medidas de Fotorefletância revelaram outra região de campo elétrico, identificada como a interface heteroestrutura/"buffer". O campo elétrico desta interface é bem evidente nas amostras #1 e #2, e imperceptível na amostra #3.

Fazendo uso dos diferentes tempos de resposta dos sinais da superfície e da interface heteroestrutura/"buffer", obtivemos espectros de Fotorefletância sensível à fase, onde eliminamos um dos dois sinais mediante um ajuste na fase de referência do lock-in. A partir destas medidas pudemos inferir o tempo de resposta do sinal da superfície e encontramos um acordo razoável com medidas feitas em nosso laboratório, a serem publicadas.

Muito embora o objetivo de eliminar completamente o campo elétrico através de medidas de Fotorefletância com alta intensidade do feixe de prova, não tenha sido alcançado, conseguimos reduções de até 30% no valor do campo elétrico da interface heteroestrutura/"buffer" nas amostras #1 e #2, e do campo da superfície na amostra #3. As medidas com alta intensidade feitas a temperatura de 150 K, ao contrário do que era esperado, também não apresentaram variação maior que 30%.

Apêndice A

Determinação dos pontos críticos

Considerando a soma da equação (1.19) para um par de bandas e transformando a somatória numa integral, temos:

$$\varepsilon_{jj}(\omega) = 1 + 4\pi \int \frac{F^{fi}(k)}{\omega_{fi}^2(k) - (\omega + i\eta)^2} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \Rightarrow \varepsilon_{jj}(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi^2} \int \frac{F^{fi}(k)}{\omega_{fi}^2(k) - (\omega + i\eta)^2} d^3k$$

Se $F^{fi}(k)$ é uma função suave, ou seja, quase constante, podemos dizer que $\varepsilon_{jj}(\omega)$ é proporcional a uma função:

$$J_{fi}(\omega) \int d^3k \, \delta(\omega_{fi} - \omega)$$

onde $J_{fi}(\omega)$ é a densidade de estados conjuntos, porque dá a densidade de pares de estados (um ocupado e outro vazio) separados pela frequência ω.

A integração de $J_{fi}(\omega)$ pode ser feita da seguinte maneira [50]:

$$\int_a^b g(x)\, \delta[f(x)] dx = \sum_{x_0} g(x_0) \left| \frac{df}{dx} \right|^{-1}_{x=x_0}$$

onde x_0 é um zero da função f(x) no intervalo (a, b). Em três dimensões, temos:

$$J_{fi}(\omega) = \int_{\omega fi - \omega} \frac{ds}{\left| \nabla_k \left[\omega_f(k) - \omega_i(k) \right] \right|}$$

onde ds é um elemento de superfície no espaço k, na superfície $\omega_C - \omega_V = \omega$. Substituindo na expressão para a constante dielétrica, temos:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi^2} \int d\omega_{CV} \frac{F(\omega_{fi})}{\omega_{fi}^2 - (\omega + i\eta)^2} J_{fi}(\omega)$$

podem ocorrer singularidades em j e consequentemente na função dielétrica, quando:

$$\nabla_k \omega_f(k) - \nabla_k \omega_i(k) = 0 \quad ou \quad \nabla_k \omega_f(k) = \nabla_k \omega_i(k) = 0$$

Estes pontos são chamados de pontos críticos.

Apêndice B

A placa de aquisição utilizada em nossos experimentos foi desenvolvida em nosso laboratório e o seu diagrama em blocos está representado na figura B.1. Ela é composta por quatro blocos principais:

a) Um "chip" conversor ADC 574 de 12 bits operando em conjunto com um multiplexador 4051 de oito entradas, das quais estamos usando apenas quatro.

b) Uma interface paralela 8255 com três portos independentes de oito bits A, B e C, funcionando como saída. Destas saídas duas estão conectadas a um Conversor Analógico/Digital (DAC 1408) de 8 bits, e a terceira pode ser utilizada para controlar um motor de passo ou qualquer outro dispositivo que necessite de um comando digital.

c) Dois Contadores Programáveis (8254) que estão conectados de modo a formar dois frequencímetros com base de tempo variável. Os mesmos, quando conectadoss a um pré-amplificador/discriminador EG&G modelo 1182, compõem um excelente contador de fótons.

d) Uma entrada digital de 8 bits ("chip" 74LS244).

A seguir listamos as principais sub-rotinas que compõem nosso programa de aquisição.

Conversor Analógico/Digital

```
Inic:
OUT &H308,32            'Seleciona o canal zero como entrada.
OUT&H30C,0              'Manda fazer a conversão.
Lab:
X=INP(&H304)            'Faz a leitura do sinal de fim de conversão.
IF X=0 GOTO Lab         'Se a conversão estiver terminada X=1 senão, X=0.
BY1=INP(&H30D)          'Lê os 8 bits mais significativos no endereço &H30D.
BY2=INP(&H30C)          'Lê os 4 bits menos significativos no endereço &H30C.
VALOR=BY2*16 + BY1/16   'Monta o número de 12 bits.
TENSÃO=VALOR*0.00245-5'Transforma o número lido em um valor de tensão
                        entre -5 e 5 volts.
PRINT TENSÃO
GOTO Inic               'Recomeça a leitura.
```

Saída Digital.

```
OUT&H303,&H80           'Endereça e ativa a 8255
OUT&H303,0              'Escreve o número 0 no porto C da 8255
FOR A=1 TO 200
OUT&H303,2              'Escreve o número 2  (bit PC1 em nível alto)
FOR A=1 TO 200
OUT&H303,3              'Escreve o número 3 (bits PC1 e PC2 em alto)
```

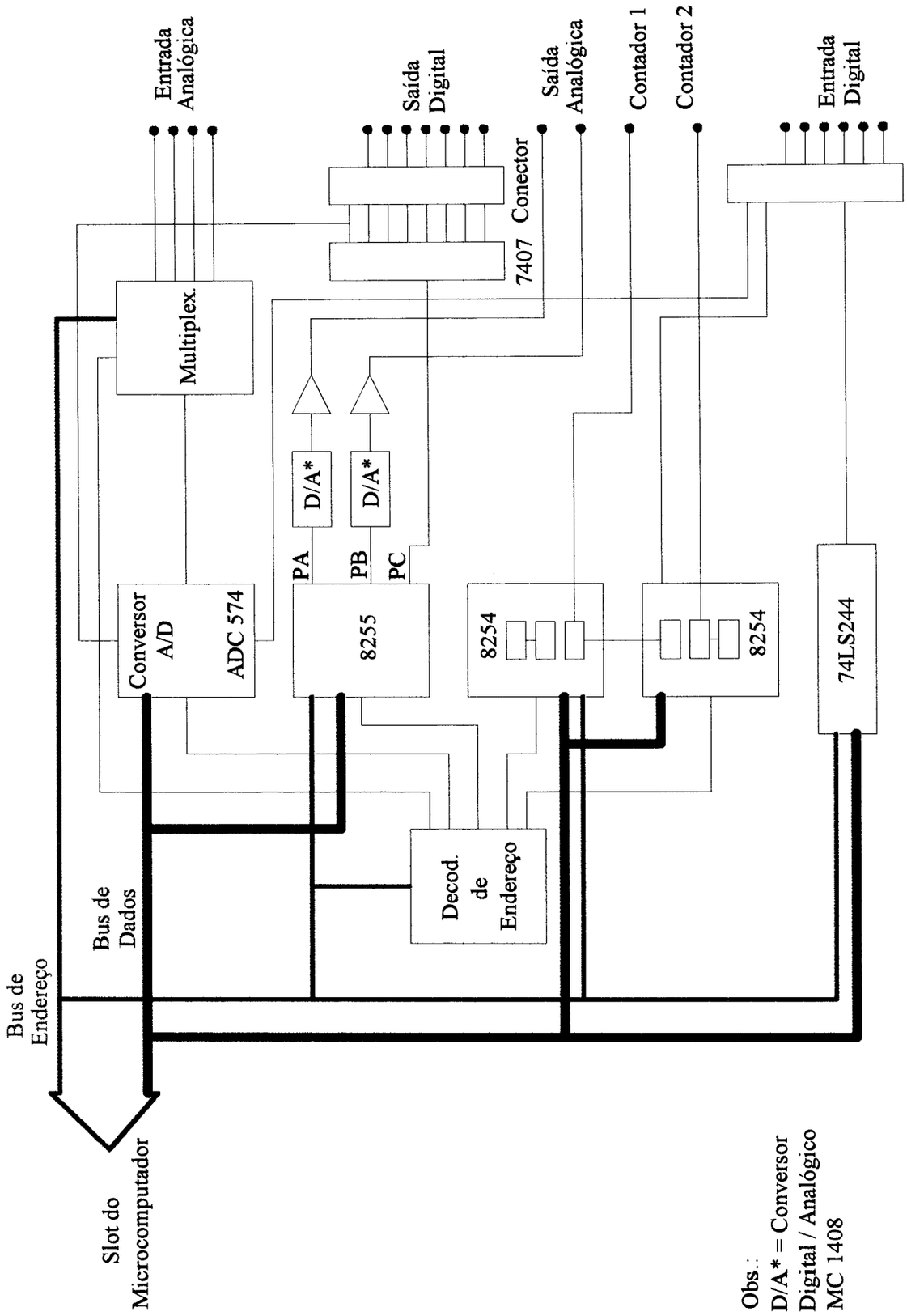
Contador de Pulsos.

```
'programa a interface paralela, a base de tempo e os contadores do frequecímetro
OUT &H31F, &H91'Programando a 8255
OUT &H317, &H3E'Programa a base de tempo
OUT &H317, &H7E'programa a base de tempo

OUT &H317, &HB8'Programa o modo de fumcionamento dos contadores
OUT &H313, &H38
OUT &H313, &H78
OUT &H313, &HB8

OUT &H314, &H12'Controle de ativação da programação dos contadores
OUT &H314, &H7
OUT &H315, &HD0
OUT &H315, &H7

CONTA:
LOOP1:'Verifica o momento de carregar os contadores
OUT &H31E, 0
X=INP(&H31E)
Y=X AND 2
IF Y = 0 THEN GOTO LOOP1
```

```
OUT &H316, &HFF'carrega os contadores com o número 255
OUT &H316, &HFF
OUT &H310, &HFF
OUT &H310, &HFF
OUT &H311, &HFF
OUT &H311, &HFF
OUT &H312, &HFF
OUT &H312, &HFF
OUT &H31E, 128

LOOP2: 'Testa o momento de ler o número contado
X=INP(&H31E)
Y=X AND 1
IF Y = 1 THEN GOTO LOOP2
LOOP3:
X=INP(&H31E)
Y=X AND 1
IF Y = 1 THEN GOTO LOOP3

lsbyte12=INP(&H316) 'Lê os contadores
msbyte12=INP(&H316)
lsbyte20=INP(&H310)
```

```
msbyte12=INP(&H310)

lsbyte21=INP(&H311)

msbyte21=INP(&H311)

lsbyte22=INP(&H312)

msbyte22=INP(&H312)


NCANAL1=(255-lsbyte12) + (255-msbyte12)*256'monta o número contado (canal1)

NCANAL2=(255-lsbyte20) + (255-msbyte20)*256'monta o número contado (canal2)

NCANAL3=(255-lsbyte21) + (255-msbyte21)*256'monta o número contado (canal3)

NCANAL4=(255-lsbyte22) + (255-msbyte22)*256'monta o número contado (canal4)


GOTO CONTA'retorna para nova leitura
```

Figura B.1. Esquema da placa de aquisição utilizada em nosso laboratório.



Apêndice C

A montagem apresentada por Pamplona et al. utiliza duas modulações: uma no feixe de prova, com frequência fprobe; e outra no laser com frequência fpump, onde fprobe > fpump (figura C.1). O feixe de prova atua como um portador para a modulação da refletância. O sinal refletido é filtrado no primeiro lock-in sintonizado na frequência fprobe, devido a fprobe ser menor que fpump, a saída do primeiro Lock-in contém uma modulação por fprobe superposta à uma outra dada por fpump (figura C.2a), este sinal é enviado ao segundo lock-in sintonizado na frequência fpump, neste Lock-in, a modulação de fprobe é vista como um ruído, deste modo, qualquer sinal que não esteja em fase com a modulação derivada do laser é eliminado (figura C.2b).

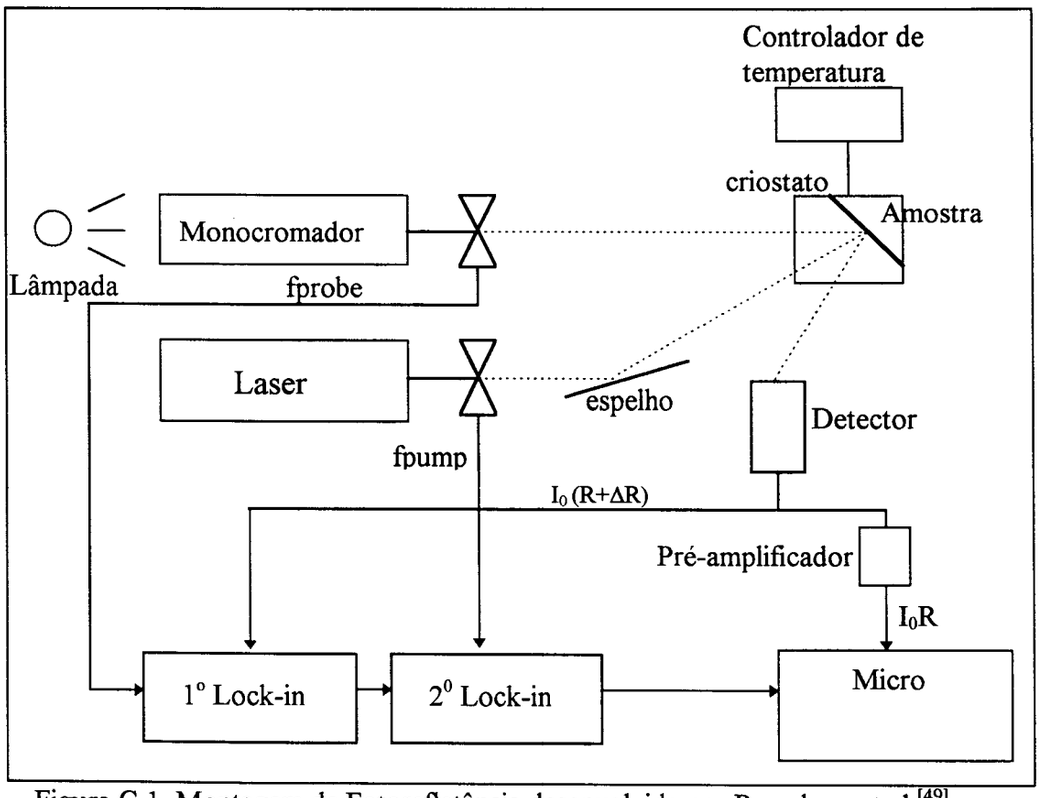


Figura C.1. Montagem de Fotorefletância desenvolvida por Pamplona et al.[49] para suprimir o sinal espúrio devido à luminescência da amostra.

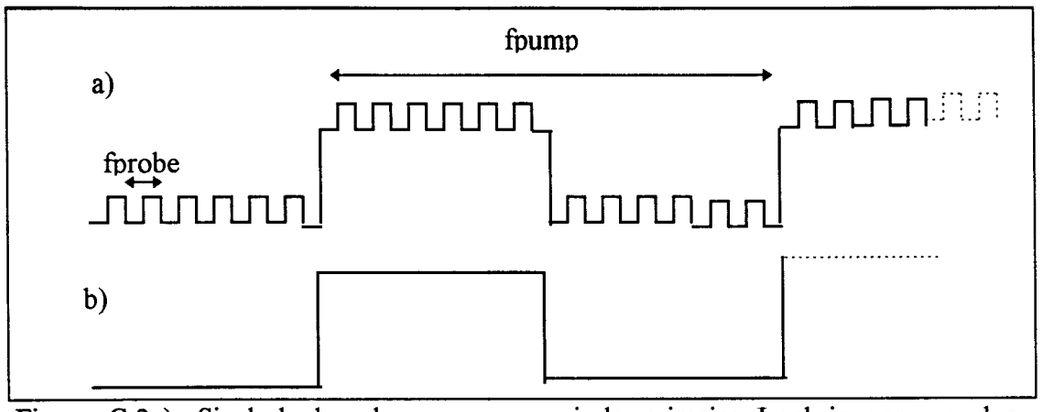


Figura C.2a). Sinal da luz de prova que sai do primeiro Lock-in com as duas modulações fprobe e fpump. C.2b) Sinal de saída do segundo Lock-in contendo apenas a modulação fpump.

REFERÊNCIAS

[1] L. A. O. Nunes, L. Ioriatti, L. T. Flores and J. P. Harbison, Phys. RevB**47**, 13011 (1993).

[2] S. M. Sze, Semiconductors Devices - Physics and Technology- Ed. John Willey & Sons, New York, 1995.

[3] E. H. Rhoderick, Metal - Semiconductor contacts, Ed. Clarendon Press, Oxford, 1978.

[4] R. Ludeke and A. Koma, J. Vac. Sci. and Technol., **13**, 241 (1976)

[5] R. Ludeke, Sol. State Commun.,**21**, 815 (1977)

[6] J. Vac. Sci. and Technol., **16**, a partir da página 1178 (1979)

[7] Richard Dalven, Introduction to Applied Solid State Physics, Ed. Plenum Press.

[8] Neil W. Ashcroft and N. David Mermim, Solid State Physics, Ed. CBS Publishing Asia LTD, 1976.

[9] Fernando Cerdeira e colaboradores, Propriedades Ópticas dos Sólidos: Uma Introdução, Setor de Publicações do Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1992.

[10] W. Franz, Tunneling Phenomena in Solids, Lectures presented at the 1967 NATO Advanced Study Institute at Riso, Denmark, Ed. By Elias Burstein Plenum Press, New York, 1969.

[11] C. E. C. Wood, G. Metze, J. Berry and l. F. Eastman, J. Appl. Phys., **51**, 1, (1980)

[12] E. f. Schubert, J. Vac. Sci. Technol., **A8**,3 (1990)

[13] V. Anjos, Espalhamento Raman Eletrônico via Flutuações de Densidade de Spin em Super-Redes δ-Si:GaAs, Tese de Mestrado apresentada no Instituto de Física de São Carlos-IFSC-USP, 1993.

[14] L. Esaki and R. Tsu, IBM J. Res. Dev., **14,** 61(1970)

[15] J. C. Barbosa, Aproximação de Thomas Fermi Aplicada a Estruturas Semicondutoras Delta-Dopadas, IFQSC-USP, 1992.

[16] A. J. Dewdney, S. Holmes, H. Yu, M. Fabry and R. Murray, Superl. and Microst., **14**, 205, 1993.

[17] S. M. Shibli, L. M. R. Scolfaro, J. R. Leite, C. A. C. Mendonça, F. Plentz and E. A. Meneses, Appl. Phys. Lett. **60**,2895, (992)

[18] D. Richards, J. Wagner, H. Schneider, G. Hendorfer, M. Maier, A. Fischer and K. Ploog, Phys. Rev.**B47**, 9629, (1993)

[19] H. Maaref, H. Mejri, C. Priester, J. Barrau, G. Bacquet and J. C. Bourgoin, J. Appl. Phy.,**74**,1987, (1993)

[20] Mao-Long Ke, J. S, Rimmer, B. Hamilton, J. H. Evans, M. Missous, K. E. Singer and P. Zalm., Phys. Rev.**B45**,14114, (1992)

[21] Derek J. Gardiner and Pierre R. Graves, Pratical Raman Spectroscopy, ed. Springer-Verlag, 1989.

[22] P. S. Santos, Jour. of Raman Spectroscopy, **22**, 513 (1991)

[23] Wolfgang Demtroder, Laser Spectroscopy- Basic Concepts and Instrumentation, Ed. Springer-verlag. 1996.

[24] Fred H. Pollak, Semiconductor Caracterization by Raman Spectroscopy, Courtesy of EG&G Princeton Applied Research.

[25] Born M. and Huang, Dinamical theory of Cristal Lattices, Clarendon Press, Oxford.

[26] Capítulo 22 da referência 8.

[27] Capítulo 27 da referência 8.

[28] A Mooradian and A. L. McWhorter- Light scattering Spectra of Solids- Proceedings of the Int. conference on Light Scattering Spectra- held at New York University Sept. 1968. Ed. by George B. Wright.

[29] A. Pinczuk, J. Vac. Sci. Technol.,**16**, 1168, (1979).

[30] Zhonghe Wang, Shihong Pan and Shaming Mu, Phys. Stat. Sol.,**140**, 135,(1993).

[31] Ali Badakhshan, C. Durbin, R. Glsser, Kombiz Alavi and Pathak, J. Vac. Sci. Technol.,**B11**, 169, (1993).

[32]] P. J. Hughes, B. L. Weiss and T. J. C. Hosea, J. Apll. Phys., 77, 6474, (1995).

[33] H. Roppischer, N. Stein, U Behn and A. B. Novikov, J. Appl. Phys., **76**, 4340, (1994).

[34] D. E. Aspnes, Handbook on Semiconductors, Ed. by T. S. Moss (Nort Holland, Amsterdam 1980).

[35] D. Birkedal, O. Honsen, C. B. Sorensen, K. Jarasiunas, S. D. Brorson and S. R. Keiding, Appl. Phys. Lett., **65**, 79, (1994).

[36] B. O Seraphim and N. Bottka, Phys. Rev.**A560** (1965).

[37] M. Cardona, Modulation Spectroscopy, Solid State Physics Suppl. 11 Ed. by F Seitz and W. Turnbull, Academic Press, NY, 1979.

[38] B. O Seraphin, Optical Properties of Solids, Ed. by F. Abeles, North holland, Amsterdan, 1972.

[39] D. E. Aspnes, Surf. Sci.**B10**, 4228, (1973).

[40] F. H. Pollak, Superl.and Microst., **6**, 203, (1989).

[41] Y. S. Tang, Phys. Stat. Sol., **129**, 285, (1992).

[42] F. H. Pollak, Superlat. Microst., **10**, 335, (1991).

[43] Weimin Zhow, Clive H. perry, Ling Ma, Kyu-Seakle, Jonh M. Worlock, Artur Zrener, F. Koch and K. Ploog, J. Appl. Phys.,**69**, 4075, (1991).

[44] A. Many, Y. Goldstein and N. B. Grover, Semiconductor Surfaces, Ed. by North Holand Publishing Company, Amsterdam.

[45] V. L. Alperovich, A. S Jarosevich, H. E. Scheibler and A. S. Terekhov, Solid State Eletronics, **37**, 657 (1994).

[46] Michael Sydor, James R. Engholm, M. O. Manasreh, C. E. Stuz, L. Liou and K. R. Evans, Appl. Phys. Lett, **56**, 1769, (1990).

[47] H. Shen and M. Dutta, J. Appl. Phys.,**78**, 2151, (1995).

[48] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Ed. John Willey & Sons, New York, 1969.

[49] M. Pamplona Pires, P. L. Souza, J. P. Von der Weid, 7th Brazilian Workshop on Semiconductor physics, TH42.

[50] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, Electronic states and Optical Transitions in Solids, Ed. Pergamon Press, 1975.